

## Resumen

El presente proyecto se centra en la producción y caracterización de mezclas de poli(ácido láctico) modificado mediante un extensor de cadena (REX-PLA) con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS), usando ABS injertado con ácido anhídrido maleico (ABS-g-MAH) como compatibilizante.

La primera etapa de la preparación de las mezclas consiste en la obtención de REX-PLA por extrusión reactiva en una extrusora de doble husillo. Se llevan a cabo acciones de mejora del proceso productivo de REX-PLA mediante el diseño y fabricación de un componente para el sistema de dosificación utilizado en la extrusión reactiva. Una vez obtenido el polímero base de las mezclas, se realiza el estudio de la composición de las formulaciones a preparar en un mezclador interno Brabender.

Las mezclas se preparan en una extrusora de doble husillo. Tras el granceado y secado de las mezclas, se obtienen placas de 100 x 100 x 3 mm<sup>3</sup> mediante moldeado por inyección. A partir de las placas se preparan probetas y muestras para proceder a realizar la caracterización morfológica, térmica, termo-mecánica y mecánica de los materiales obtenidos.

El estudio mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) muestra que la morfología de las mezclas es laminar estando orientada transversalmente a la dirección de flujo. La adición del agente compatibilizante en las mezclas muestra tener efecto emulsionante dando lugar a un menor tamaño de las microestructuras observadas. A pesar de la complejidad de la morfología generada se realiza con éxito la identificación de las distintas fases que conforman las mezclas: REX-PLA y ABS-SAN-Butadieno y partículas de Butadieno libre.

El estudio térmico de las mezclas no muestra ningún efecto relevante del agente compatibilizante. En cambio, sí que se observa como la fase ABS interacciona en el proceso de cristalización del PLA, provocando una cristalización impedida y como resultado la generación de estructuras cristalinas de menor perfección que las obtenidas en el REX-PLA.

El comportamiento termo-mecánico de las probetas es peor al esperado, una mala adhesión entre las fases ABS y REX-PLA apunta a ser la causa del bajo nivel de prestaciones en este sentido.

El comportamiento mecánico a flexión no presenta diferencias significativas entre las mezclas, todas presentan tanto una tensión máximo como un módulo elástico a flexión equivalentes.







# Sumario

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>SUMARIO</b>	<b>4</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>6</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>9</b>
<b>1 GLOSARIO</b>	<b>14</b>
<b>2 INTRODUCCIÓN</b>	<b>17</b>
2.1 Objetivos del proyecto .....	17
2.1 Alcance del proyecto .....	18
<b>3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>20</b>
3.1 Polímeros bio-basados.....	20
3.2 Extrusión reactiva .....	21
3.3 Mezclas de polímeros.....	23
<b>4 MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES</b>	<b>25</b>
4.1 Materiales .....	25
4.1.1 PLA .....	25
4.1.2 ABS .....	28
4.1.3 ABS-g-MAH .....	31
4.1.4 Agente oligomérico estireno-acrílico epóxido-multifuncional (SAmfE).....	32
4.2 Procesos de transformación.....	33
4.2.1 Preparación de REX- PLA mediante extrusión reactiva.....	33
4.2.1 Preparación de mezclas REX-PLA/ABS.....	43
4.2.2 Inyección de probetas .....	48
4.1 Caracterización .....	52
4.1.1 Caracterización morfológica.....	52
4.1.2 Caracterización térmica.....	55
4.1.3 Caracterización termo-mecánica. ....	57
4.1.4 Caracterización mecánica .....	67
<b>5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>70</b>
5.1 Dosificador .....	70
5.2 Materiales obtenidos.....	72
5.3 Ensayos y caracterización.....	73

5.3.1	Resultados Brabender .....	73
5.3.2	Morfología de las muestras.....	76
5.3.3	Comportamiento térmico.....	89
5.3.4	Comportamiento termo-mecánico .....	95
5.3.5	Comportamiento mecánico.....	102
<b>6</b>	<b>ESTUDIO ECONÓMICO .....</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>BUENAS PRÁCTICAS .....</b>	<b>112</b>
<b>8</b>	<b>IMPACTO AMBIENTAL.....</b>	<b>115</b>
	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>116</b>
	<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>119</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>120</b>
<b>ANEXO A.</b>	<b>FICHAS TÉCNICAS DE MATERIALES .....</b>	<b>I</b>
A.1	NatureWorks LLC Ingeo™ Biopolymer 4032D .....	II
A.2	Styrolution Terluran GP-22.....	III
A.3	Polyram Bondyram® 6000 .....	V
A.4	BASF JONCRYL® ADR-4300 F .....	VI
<b>ANEXO B.</b>	<b>PLANOS .....</b>	<b>VII</b>
<b>ANEXO C.</b>	<b>PARÁMETROS DE INYECCIÓN .....</b>	<b>X</b>
C.1	Inyección de probetas de ABS.....	X
C.2	Inyección de probetas de las mezclas REX-PLA/ABS.....	XII
C.3	Inyección de probetas de REX-PLA .....	XIV

## Índice de tablas

Tabla 1 Equipos usados en la extrusión reactiva _____	39
Tabla 2 Materiales usados en la extrusión reactiva y su nomenclatura _____	39
Tabla 3 Tabla explicativa de los pasos seguidos en la producción de REX-PLA _____	41
Tabla 4. Equipos usados en el estudio con mezclador interno _____	44
Tabla 5 Formulaciones, nomenclatura y condiciones de ensayo para las mezclas realizadas en el mezclador interno. _____	44
Tabla 6 Formulaciones definitivas de las mezclas estudiadas _____	45
Tabla 7 Pasos seguidos en la preparación de las mezclas. _____	46
Tabla 8 Tabla con la lista de equipos utilizados en la inyección de probetas _____	48
Tabla 9 Perfil de temperaturas usado y condiciones más relevantes usadas en la inyección de 100 ABS _____	49
Tabla 10 Tabla con el perfil de temperaturas usado y la condiciones de inyección más relevantes. _____	50
Tabla 11 Tabla con el perfil definitivo de temperaturas usado para la inyección de la formulación 100 REX y las condiciones más relevantes de inyección. _____	52
Tabla 12 Tabla con las probetas preparadas para SEM. _____	54
Tabla 13 Pasos seguidos en los ensayos DSC realizados. _____	57
Tabla 14 Condiciones de ensayo para DMTA. _____	61
Tabla 15. Procedimiento de ensayo VICAT _____	63
Tabla 16 Tabla resumen del número de placas obtenidas por cada formulación. _____	72
Tabla 17 Transiciones térmicas analizadas a partir de los ensayos DSC de cada material.	89
Tabla 18 Resultados de las temperaturas características y los parámetros caloríficos más relevantes obtenidos del primer barrido de calentamiento para cada material. ____	91

Tabla 19 Resultados de las temperaturas características y los parámetros caloríficos más relevantes obtenidos del segundo barrido de calentamiento para cada material.	93
Tabla 20 Resultados de las temperaturas características y los parámetros caloríficos más relevantes obtenidos del enfriamiento controlado de las muestras DSC para cada material.	95
Tabla 21 Resultados de la determinación de la $T_g$ de las muestras mediante DMTA.	100
Tabla 22 Tabla de las temperaturas VICAT a A/50 °C/h medias de cada material.	101
Tabla 23 Tabla de las temperaturas VICAT a A/120 °C/h medias de cada material.	101
Tabla 24 Tabla resumen de las temperaturas HDT medias para cada formulación	102
Tabla 25 Tabla resumen con los resultados medios de los parámetros calculados a partir de los datos obtenidos de los ensayos a flexión a tres puntos de cada formulación.	107
Tabla 26 Desglose temporal de las tareas llevadas a cabo en el proyecto con su coste asociado.	109
Tabla 27 Costes de adquisición de las materias primas utilizadas en el proyecto.	109
Tabla 28 Costes de utilización de los equipos usados en la realización del proyecto.	110
Tabla 29 Costes asociados a los ensayos realizados en el proyecto.	110
Tabla 30 Desglose del consumo energético de los equipos usados en el proyecto.	112
Tabla 31 Cálculo de las emisiones equivalentes de CO <sub>2</sub> correspondientes al consumo eléctrico del proyecto.	113
Tabla 32 Consumo energético derivado de los desplazamientos realizados durante la ejecución del proyecto.	113
Tabla 33 Consumo y emisiones estimadas derivadas de las actividades relacionadas con la movilidad.	114
Tabla 34 Consumo de agua de los equipos utilizados en el proyecto.	114



## Índice de figuras

Fig. 1 Esquema del proceso de extrusión reactiva usando una extrusora de doble husillo (adaptada de la fuente: la fuente: [10]).	23
Fig. 2 Esquema de la estructura de los isómeros del ácido láctico.	25
Fig. 3 Esquema de la estructura química de los homopolímeros del PLA PLLA y PDLA	26
Fig. 4 Esquema de las reacciones del PD,L-LA: a) hidrólisis, b) transesterificación intramolecular ( <i>backbiting</i> ), c) transesterificación intramolecular, d) transesterificación intermolecular, e) eliminación pirolítica [18].	27
Fig. 5 Esquema de la estructura química de los principales componentes del ABS.	29
Fig. 6 Esquema de la microestructura del ABS con sus diferentes fases detalladas ( adaptada de la fuente: [19]).	30
Fig. 7 Esquema de la aportación de las propiedades del ABS por parte de cada fase (adaptado de [19])	31
Fig. 9 Esquema de la estructura química del SAMfE [21].	33
Fig. 10 Imagen del Joncryl en su presentación comercial en copos.	34
Fig. 11 Imagen del tubo de cobre usado en el sistema previo de dosificación de Joncryl.	35
Fig. 12 Imagen de la vista isométrica a escala 1:1 del diseño en CAD de la primera parte del nuevo conducto para la dosificación del Joncryl.	36
Fig. 13 Imágenes de las secciones del diseño CAD de la primera parte del nuevo diseño revelando los agujeros.	36
Fig. 14 Imagen de la vista isométrica a escala 1:1 de la segunda pieza del nuevo diseño del conducto para la dosificación del Joncryl.	37
Fig. 15 Imagen de la extrusora de doble husillo en la planta piloto del CCP.	40
Fig. 16 Imagen de la inyectora Engel Victory 110 usada en el proceso.	48
Fig. 17 Esquema de las probetas preparadas para SEM y su nomenclatura.	53

- Fig. 18 Esquema de la zona de las placas de donde se extrae el material para la preparación de las muestras para DSC. \_\_\_\_\_ 56
- Fig. 19 Esquema de la configuración de ensayo DMTA *Single cantilever* (adaptada de la fuente: [22]). \_\_\_\_\_ 58
- Fig. 20 Esquema de una de las placas inyectadas detallando la zona de obtención y las dimensiones de las probetas para los ensayos DMTA. \_\_\_\_\_ 59
- Fig. 21 Esquema de las probetas para DMTA con las dimensiones de longitud i distancia entre apoyos (*span*) marcadas. \_\_\_\_\_ 60
- Fig. 22 Esquema de las placas inyectadas con el detalle de las probetas y la referencia de cada zona para ensayo VICAT. \_\_\_\_\_ 62
- Fig. 23 Esquema estación equipo VICAT/HDT con detalle de los componentes [23].\_\_ 63
- Fig. 24 Esquema de las placas inyectadas con el detalle de las probetas para ensayo HDT. \_\_\_\_\_ 65
- Fig. 25 Esquema de las placas inyectadas con el detalle de las probetas para los ensayos de flexión a tres puntos. \_\_\_\_\_ 67
- Fig. 26 Esquema del montaje para ensayar las probetas por flexión a tres puntos [24]. 68
- Fig. 27 Gráfico de las curvas tensión-deformación obtenidas por flexión más comunes [24] \_\_\_\_\_ 69
- Fig. 28 Imagen del nuevo conducto de dosificación fabricado. \_\_\_\_\_ 71
- Fig. 29 Imagen del montaje definitivo del nuevo sistema de dosificación de Joncryn. \_\_ 71
- Fig. 30 Gráfico de los ensayos de estabilidad térmica y a la cizalla de la primera serie de formulaciones realizados en el mezclador interno. \_\_\_\_\_ 74
- Fig. 31 Gráfico comparativo de los ensayos de la segunda serie de ensayos de formulaciones a estabilidad térmica y a la cizalla hechos en el mezclador interno. 75
- Fig. 32 Esquema de las placas inyectadas con el detalle de las muestras seleccionadas para mostrar los resultados. \_\_\_\_\_ 76
- Fig. 33 Esquema de una placa inyectada con el detalle de las zonas observadas por SEM y su correspondencia con las muestras de cada material. \_\_\_\_\_ 77



Fig. 34 Imagen de la vista a 1500 aumentos de la muestra 10 sin metalizar.	78
Fig. 35 Imagen de la vista a 1500 aumentos de la muestra 7 sin metalizar.	78
Fig. 36 Imagen de la vista a 1500 aumentos de la muestra 5 sin metalizar.	79
Fig. 37 Imagen de la vista a 1500 aumentos de la muestra 2 sin metalizar.	79
Fig. 38 Esquema representativo de la morfología que se da en el centro de las placas inyectadas.	80
Fig. 39 Imagen de la vista a 5000 aumentos de la muestra 3 sin metalizar.	81
Fig. 40 Imagen de la vista a 5000 aumentos de la muestra 3 metalizada.	81
Fig. 41 Imagen de la vista a 5000 aumentos de la muestra 8 sin recubrir.	82
Fig. 42 Imagen de la vista a 5000 aumentos de la muestra 8 metalizada.	82
Fig. 43 Imagen de la vista a 25000 aumentos de la muestra 8 metalizada.	83
Fig. 44 Esquema de una muestra con el detalle de las distintas observaciones y su nomenclatura.	84
Fig. 45 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 10, observación TD- Central.	85
Fig. 46 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 10, observación TD Pared.	85
Fig. 47 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 7, observación MD Central.	86
Fig. 48 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 7, observación MD pared.	86
Fig. 49 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 2, observación TD Central.	87
Fig. 50 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 2, observación TD Pared.	87
Fig. 51 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 5, observación MD Central.	88
Fig. 52 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 5, observación MD Pared.	88
Fig. 53 Gráfico del flujo de calor registrado en función de la temperatura correspondiente al primer barrido de calentamiento de las distintas formulaciones estudiadas por DSC.	90

- Fig. 54 Gráfico del flujo de calor registrado en función de la temperatura correspondiente al segundo barrido de calentamiento de las distintas formulaciones estudiadas por DSC. \_\_\_\_\_ 92
- Fig. 55 Gráfico del flujo de calor registrado en función de la temperatura correspondiente al enfriamiento controlado posterior al primer calentamiento de las distintas formulaciones estudiadas por DSC. \_\_\_\_\_ 94
- Fig. 56 Gráfico del módulo de almacenamiento en función de la temperatura para las muestras ensayadas en DMTA con el detalle de los resultados obtenidos en HDT. 96
- Fig. 57 Gráfico de  $\tan\delta$  en función de la temperatura para las muestras ensayadas en DMTA. \_\_\_\_\_ 97
- Fig. 58 Gráfico del módulo de almacenamiento en función de la temperatura para las muestras recristalizadas ensayadas en DMTA con el detalle de los resultados obtenidos en HDT. \_\_\_\_\_ 99
- Fig. 59 Gráfico de  $\tan\delta$  en función de la temperatura para las muestras ensayadas en DMTA. \_\_\_\_\_ 100
- Fig. 60 Gráfico de la curva tensión-deformación obtenida mediante el ensayo a flexión de una probeta de REX-PLA. \_\_\_\_\_ 104
- Fig. 61 Gráfico de la curva tensión-deformación obtenida mediante el ensayo a flexión de una probeta de REX-PLA/ABS. \_\_\_\_\_ 104
- Fig. 62 Gráfico de la curva tensión-deformación obtenida mediante el ensayo a flexión de una probeta de REX-PLA/ABS-3MAH. \_\_\_\_\_ 105
- Fig. 63 Gráfico de la curva tensión-deformación obtenida mediante el ensayo a flexión de una probeta de REX-PLA/ABS-6MAH. \_\_\_\_\_ 105
- Fig. 64 Gráfico de la curva tensión-deformación obtenida mediante el ensayo a flexión de una probeta de ABS. \_\_\_\_\_ 106
- Fig. 65 Gráfico de las curvas tensión-deformación de cada formulación. \_\_\_\_\_ 108
- Fig. 66 Esquema del ahorro en las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas al producto del proyecto. \_\_\_\_\_ 115
- Fig. 67 Esquema de las emisiones de CO<sub>2</sub> correspondientes al ABS. \_\_\_\_\_ 115



# 1 Glosario

<b>ABS</b>	Acrilonitrilo butadieno estireno.
<b>ABS-g-MAH</b>	Acrilonitrilo butadieno estireno injertado con ácido anhídrido maleico.
<b>b</b>	Anchura de la probeta.
<b>CAD</b>	Diseño asistido por computadora.
<b>CCP</b>	Centre Català del Plàstic.
<b>DMTA</b>	Análisis mecánico térmico dinámico.
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido.
<b>E</b>	Módulo elástico.
<b>F</b>	Fuerza aplicada.
<b>g</b>	Gravedad.
<b>G'</b>	Módulo de almacenamiento.
<b>G''</b>	Módulo de pérdida.
<b>h</b>	Grosor de la probeta.
<b>HDT</b>	Temperatura de flexión bajo carga.
<b>IUPAC</b>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
<b>L</b>	Distancia entre apoyos de ensayo.
<b>MD</b>	Dirección del fundido en la inyección.
<b>MDF</b>	Moldeado por deposición fundida.
<b>MINECO</b>	Ministerio de economía y competitividad de España.
<b>mr</b>	Peso de la varilla del equipo de ensayo HDT/VICAT.
<b>PC</b>	Polycarbonato / Computadora (según contexto).
<b>PET</b>	Polietileno tereftalato.

<b>PLA</b>	Poliácido láctico.
<b>PS</b>	Poliestireno.
<b>REX-PLA</b>	Poliácido láctico modificado por extrusión reactiva.
<b><math>s_i</math></b>	Flecha de la probeta en flexión.
<b><math>s_c</math></b>	Flecha límite de ensayo a flexión.
<b>SAN</b>	Estireno acrilonitrilo.
<b>SAmfE</b>	Agente oligomérico estireno-acrílico epóxido-multifuncional.
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido.
<b>SLS</b>	Sinterizado selectivo por láser.
<b><math>T_{cc}</math></b>	Temperatura de cristalización en frío.
<b><math>T_{cc-o}</math></b>	Temperatura de inicio de la cristalización en frío.
<b>TD</b>	Dirección transversal a la del fundido en la inyección.
<b><math>T_m-p</math></b>	Temperatura de fusión.
<b><math>T_g</math></b>	Temperatura de transición vítrea.
<b>VICAT</b>	Temperatura de reblandecimiento Vicat.
<b><math>\delta</math></b>	Diferencia de fase entre tensión y deformación.
<b><math>\Delta H_{cc}</math></b>	Variación de la entalpia en la cristalización.
<b><math>\Delta H_m</math></b>	Variación de la entalpia en la fusión.
<b><math>\varepsilon_b</math></b>	Deformación unitaria en flexión.
<b><math>\varepsilon_0</math></b>	Origen de deformaciones corregido.
<b><math>\sigma_b</math></b>	Esfuerzo a flexión.



## 2 Introducción

El presente proyecto se centra en la obtención y caracterización de mezclas de poli(ácido láctico) (PLA) con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) como herramienta de mejora de las propiedades del PLA. La motivación detrás de este objetivo es aumentar el contenido de materia prima de origen renovable en aplicaciones tecnológicas de larga vida útil, donde la biodegradabilidad tiene una importancia secundaria, a fin de disminuir sus emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas.

### 2.1 Objetivos del proyecto

El presente PFC se encuentra dentro del marco del proyecto MAT2013-40730-P financiando por el ministerio de economía y competitividad (MINECO). El objetivo general del proyecto es la puesta a punto del procedimiento experimental de preparación de mezclas PLA-ABS y llevar a cabo su caracterización. Para su compleción se establecen los objetivos específicos listados a continuación:

- Diseño y fabricación de un componente destinado a un sistema de dosificación de material.
- Obtención y fabricación de granza de PLA modificado con un extensor de cadena (REX-PLA) mediante extrusión reactiva.
- Estudio de la modificación de la viscosidad del REX-PLA y de las mezclas de REX-PLA con ABS usando un mezclador interno Brabender
- Obtención de las mezclas REX-PLA/ABS usando la extrusora de doble husillo de la planta piloto del *Centre Català del Plàstic* (CCP).
- Inyección y preparación de probetas de los materiales obtenidos.
- Caracterización morfológica de las mezclas REX-PLA/ABS mediante microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Caracterización térmica de las probetas mediante Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Caracterización termo-mecánica de las mezclas mediante Análisis mecánico térmico dinámico (DMTA), Temperatura de flexión bajo carga (HDT), Temperatura de reblandecimiento Vicat (VICAT).
- Caracterización mecánica de les mezclas inyectadas mediante flexión a tres puntos.
- Análisis de los resultados.

Todos los trabajos experimentales llevados a cabo son realizados en las instalaciones del CCP.

## 2.1 Alcance del proyecto

El alcance del proyecto incluye: las etapas previas de puesta a punto del proceso productivo del REX-PLA, la preparación de las mezclas objetivo y realizar su caracterización de forma preliminar. Con la intención de sentar las bases de la línea de investigación en mezclas de PLA con ABS que se está llevando a cabo en el Centre Català del Plàstic.





## 3 Fundamentos teóricos

### 3.1 Polímeros bio-basados

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) recomienda definir como polímeros bio-basados aquellos que derivan completamente o en parte de productos biológicos derivados de biomasa (incluyendo plantas, animales y materiales marinos y forestales) [1]. En la definición también se aclara que los polímeros bio-basados no tienen necesariamente que ser ecológicos, bio-compatibles o biodegradables [1]. De este modo se distingue el término polímero bio-basado de biodegradable aunque de forma común los términos sean usados de forma indistinta.

Dentro de los polímeros bio-basados puede distinguirse diferentes tipos según su método de obtención [2]:

- a) Polímeros extraídos directamente de materiales naturales (principalmente plantas), (por ejemplo almidón).
- b) Polímeros obtenidos mediante síntesis “clásica” de monómeros obtenidos mediante fuentes renovables y de origen biológico (por ejemplo Poli(Ácido láctico) (PLA)).
- c) Polímeros directamente producidos por microorganismos (por ejemplo polihidroxialcanoatos (PHA)).

Los polímeros bio-basados se erigen como una potente alternativa a los polímeros tradicionales en el camino a la reducción de la dependencia a los combustibles fósiles y por ende del impacto ambiental y de las emisiones de dióxido de carbono. La demanda de este grupo de polímeros está creciendo de forma importante en los últimos años como consecuencia de la suma de diversos factores: el aumento del precio del petróleo que provoca la subida del precio de los polímeros convencionales, la creciente concienciación de los consumidores respecto a los aspectos ambientales de los productos que compran y el hecho que el marco legislativo mundial empiece a cambiar, empezando a favorecer los polímeros bio-basados .

La capacidad global de producción de bioplásticos está mostrando un crecimiento dinámico y es previsible que siga aumentando en un futuro a medida que se mejore la tecnología de producción que los convertirá económicamente competitivos frente a los polímeros convencionales de base fósil.

Dentro de los bioplásticos, el Poli(ácido láctico) (PLA) es el que mayor interés industrial ha despertado. El gran atractivo industrial del PLA es presentar propiedades mecánicas comparables a las del poliestireno (PS) y biocompatibilidad [3], [4]. Sin embargo algunas de sus otras propiedades como la viscosidad en el fundido, resistencia al impacto, temperatura

de distorsión bajo carga (HDT), propiedades barrera a los gases, etc., no son lo suficientemente satisfactorias para ciertos tipos de aplicaciones [5]. Este hecho provoca que, a pesar de su gran potencial, sea necesario aumentar su desempeño mediante diferentes estrategias para que el PLA pueda encontrar aplicación en nuevos mercados [6],[7]. Las vías planteadas para intentar solventar las limitaciones del PLA se pueden agrupar en: el uso de plastificantes, copolimerización, modificación estructural por extrusión reactiva, preparación de compuestos y nanocompuestos, y mezclado con otros termoplásticos. Este último es un método relativamente económico y rápido para adecuar las propiedades de los polímeros jugando un papel crucial en el aumento de la competitividad del PLA.

En el presente proyecto y siguiendo con los trabajos previamente realizados en el CCP se decide tomar una estrategia compuesta por dos métodos diferentes de mejora de las propiedades del PLA. En primer lugar se modifica estructuralmente el biopolímero mediante extrusión reactiva y una vez obtenido el PLA modificado (REX-PLA) se mezcla con otro termoplástico convencional, en concreto con Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS).

### **3.2 Extrusión reactiva**

La extrusión reactiva es un proceso en el que se combinan simultáneamente las operaciones de transporte de masa y calor típicas de una etapa de extrusión convencional con reacciones químicas que permiten modificar las propiedades de los polímeros. Es un método de procesamiento de polímeros especialmente interesante en el ámbito de los biopolímeros y los polímeros biodegradables ya que permite conseguir de forma efectiva y viable económicamente someterlos simultáneamente a procesos de mezclado (tanto con cargas como con otros polímeros) como a polimerización y a reacciones de injercción, ramificación y funcionalización [8], [9]. Esto hace que la extrusión reactiva sea un método adecuado para afrontar los principales inconvenientes que generalmente presentan este grupo de polímeros al intentar usarlos en aplicaciones tradicionalmente reservadas a los polímeros de origen fósil: sus bajas propiedades termo-mecánicas y su sensibilidad a la degradación [10].

La extrusión reactiva presenta diversas ventajas a alternativas como los reactores discontinuos en el campo de la modificación estructural de biopolímeros. La primera y muy importante es que permite unificar en una sola etapa la producción y el procesado de los materiales. Es un proceso en el que es posible controlar exhaustivamente el tiempo de residencia de los materiales, posibilita la adición por etapas de los reactantes y a la vez ofrece una buena homogeneización de los componentes. Esto permite el control del estadio

de las reacciones producidas en la salida de la extrusora y en consecuencia posibilita el hecho de poder obtener el material saliente por el cabezal con las propiedades deseadas. [11], [12]. Este material obtenido de forma continua por el cabezal puede procesarse de forma sencilla, rápida y económica. Otra ventaja es que el tiempo de residencia necesario para la compleción de las reacciones es generalmente menor al de los reactores, y por tanto, permite reducir la exposición de los polímeros a altas temperaturas que pueden promover su degradación [10]. Otra virtud del proceso es que las extrusoras utilizadas en él permiten trabajar con materiales con altas viscosidades sin la necesidad de añadir solventes, permitiendo un gran ahorro en equipos de recuperación de estos solventes, en materias primas y en coste de los equipos [10]. Por último la extrusión reactiva permite la producción a escala pequeña de polímeros con características muy específicas que no serían rentables de producir a escalas mayores, mediante reacciones de polimerización, ramificación química (*cross-linking*) y injerencia (*grafting*) [10].

En la extrusión reactiva se utilizan tanto extrusoras de husillo simple como doble pero debido a las ventajas que ofrecen estas últimas son las de uso más extendido. Las extrusoras de doble husillo permiten un mejor control del tiempo de residencia, mejor distribución y mezcla del fundido así como mejores capacidades de transferencia de calor y materia. Gracias a estas cualidades son las extrusoras adecuadas para propósitos como la homogenización, dispersión de cargas y aditivos, la mezcla de polímeros, polimerización entre muchas otras [10].

La figura Fig. 1 muestra esquemáticamente la utilización de una extrusora de doble husillo en un proceso de extrusión reactiva.

Dentro de las extrusoras de doble husillo utilizadas en extrusión reactiva pueden distinguirse dos tipos en función del sentido de rotación de los husillos: co-rotantes y contra-rotantes. De forma general puede considerarse que las co-rotantes presentan un efecto plastificante y de cizalla radiales mientras que las contra-rotantes lo presentan de forma axial [10]. Las de husillos co-rotantes tienen como ventaja primordial que no presentan zonas muertas donde se pueda acumular aislado gracias a la acción auto-limpiante de los husillos. Las crestas de un husillo arrastran completamente el material de los flancos del otro y viceversa gracias a que se montan los husillos sin juego entre ellos. Esto permite a las extrusoras de doble husillo co-rotantes trabajar a grandes velocidades, esfuerzos de cizalla y flujos de producción.

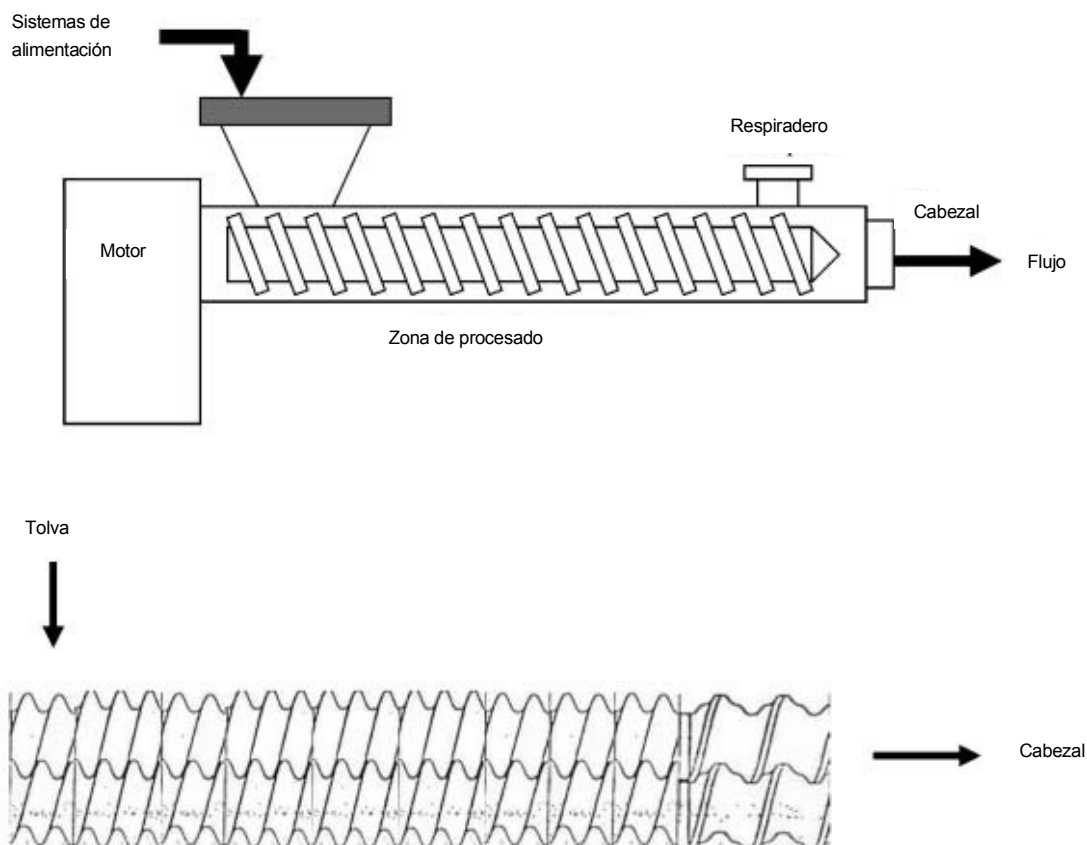


Fig. 1 Esquema del proceso de extrusión reactiva usando una extrusora de doble husillo (adaptada de la fuente: la fuente: [10]).

La extrusión reactiva mediante extrusora de doble husillo es el método seguido para llevar a cabo la primera etapa de la estrategia de mejora del comportamiento del PLA. Se realiza el proceso usando un extensor de cadena y compatibilizador con un alto nivel de funcionalidad epoxi (ver apartado 4.1.4) que contrarresta las distintas reacciones de degradación asociadas al PLA (4.1.1) muy importantes durante su procesado. De este modo a la vez que la longitud de las cadenas alifáticas del PLA disminuye debido a la degradación, la acción del agente extensor de cadena las “reengancha” permitiendo solventar la pérdida de propiedades del PLA.

### 3.3 Mezclas de polímeros

La segunda parte de la estrategia seguida para la mejora de las propiedades del PLA consiste en mezclarlo con otro termoplástico, en concreto con ABS. Este método persigue conseguir una mezcla basada en un biopolímero como el PLA con unas propiedades equiparables al ABS, especialmente en aquellos campos en que el PLA es claramente

inferior como temperatura de servicio máxima, vida útil. La motivación es sustituir al ABS en muchas aplicaciones industriales reduciendo drásticamente el impacto ambiental y la huella de CO<sub>2</sub> asociada a éstas.

La dificultad de conseguir este objetivo se debe a que como ocurre en la gran mayoría de polímeros de gran consumo e ingeniería, la mayor parte de los biopolímeros son parcialmente o totalmente inmiscibles con otros polímeros. El caso del PLA y el ABS no es una excepción. Sus mezclas muestran mala adhesión interfacial y morfologías heterogéneas, hecho que conlleva en general a la obtención de mezclas con bajas propiedades mecánicas y mala resistencia térmica [13]. El método más extendido para paliar este problema es la introducción de un agente compatibilizante que genere durante el mezclado la interfase necesaria para conseguir la compatibilización de las fases PLA y ABS.

Se ha escogido el ABS injertado con ácido anhídrido maleico como agente compatibilizante de las mezclas (ABS-g-MAH). Al introducir este agente en la mezcla se quiere conseguir interacción entre los grupos reactivos anhídrido maleico presentes en el ABS-g-MAH (ver apartado 4.1.3) y los grupos reactivos epoxi introducidos en el PLA durante la extrusión reactiva (ver apartados 4.1.1, 4.1.4), resultando en una buena adherencia entre el ABS y el PLA permitiendo conseguir las propiedades deseadas en la mezcla.

## 4 Materiales y métodos experimentales

### 4.1 Materiales

En este apartado se describen y tratan las diferentes materias primas utilizadas en el proyecto: PLA, ABS, un agente compatibilizante y un agente extensor de cadena.

#### 4.1.1 PLA

El ácido poli-láctico (PLA) es un polímero bio-basado perteneciente a la familia de los poliésteres alifáticos. Su unidad constitucional repetitiva es el ácido hidroxilo carboxílico conocido comúnmente como ácido láctico. Se puede obtener por síntesis química o mediante fermentación bacteriana a partir de hidratos de carbono como el almidón del maíz u otros azúcares de origen vegetal.

Debido a que en el ácido láctico hay un carbono quiral, aparecen dos enantiómeros diferentes. Uno es el dextrógiro ácido D-(-)-láctico o d-ácido láctico y el otro es el levógiro ácido L-(+)-láctico o l-ácido láctico.



Fig. 2 Esquema de la estructura de los isómeros del ácido láctico.

En el caso de la obtención de ácido láctico por fermentación, predominante en la producción de PLA, es posible variar la proporción enantiomérica del ácido láctico en función del tipo de cepa bacteriana usada para obtenerlo. Este control sobre el monómero utilizado y su proporción en la síntesis del PLA permite poderle modificar fácilmente la estructura estereoquímica [14]. Aunque sea posible obtener los dos isómeros, es considerablemente más difícil producir isómero D- a partir de fermentación bacteriana a escala industrial que no producir el isómero L-. Consecuentemente el PLA de orígenes renovables se produce mayoritariamente a partir de ácido láctico levógiro [15].

Por tanto, los grados comerciales de PLA obtenidos de orígenes renovables serán mayoritariamente homopolímeros formados por enantiómeros L- (PLLA) y copolímeros basados en este (por ejemplo PDLLA).

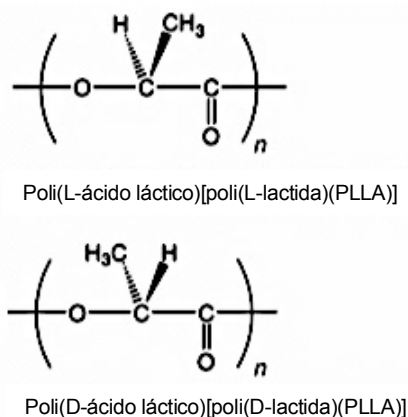


Fig. 3 Esquema de la estructura química de los homopolímeros del PLA PLLA y PDLA

El ratio de isómeros L- y D- presentes en un grado concreto de PLA influye directamente en su grado de procesabilidad, cristalinidad y su comportamiento frente a la degradación [15]. También influye en sus temperaturas características de modo que los homopolímeros isotácticos del PLA (por ejemplo PLLA) presentan mayor cristalinidad y una temperatura de fusión más alta que la de los copolímeros.

De hecho, la alta temperatura de fusión del PLA homopolímero hace que éste se tenga que procesar a altas temperaturas (por encima de 180 °C), rango en el que sufre mucha degradación [14]. Esto hace al homopolímero un material con una ventana de proceso muy limitada, por lo que comercialmente se usan principalmente formas copoliméricas del PLA en las que se añaden de forma aleatoria pequeñas fracciones del estereoisómero opuesto (por ejemplo PDLLA). Esto produce una bajada de la temperatura de fusión que amplía la procesabilidad del material pero a la vez su cristalinidad disminuye de forma importante.

### Propiedades generales

El PLA posee propiedades similares a las de polímeros tradicionales obtenidos a base de hidrocarburos, pero siendo de origen renovable y además pudiendo ser biodegradable si se somete a procesos específicos controlados. Este hecho lo hace un material comercialmente muy interesante, también porque es más económico gracias a los avances en su producción.

Es un polímero con muy buena biocompatibilidad por lo que su uso en aplicaciones biomédicas está muy extendido. Tiene buena transparencia, es brillante y permite obtener



un buen acabado superficial, es muy rígido y versátil frente al procesamiento. En consecuencia es un candidato a substituir termoplásticos tradicionales como el PET, PS o PC en multitud de ámbitos industriales como la electrónica, el automóvil y el embalaje. No obstante, así como sus propiedades mecánicas son equiparables a las de los polímeros tradicionales usados en las aplicaciones anteriormente nombradas, las propiedades térmicas del PLA no son tan satisfactorias. Tiene una baja  $T_g$  de 60 °C [16] y sufre diferentes procesos de degradación [17] especialmente críticos a partir de los 200 °C.

Procesos como la degradación por hidrólisis, formación de ciclos del ácido láctico (*backbiting*), rotura de la cadena alifática por oxidación y reacciones de transesterificación inter e intramolecular son considerablemente importantes en el PLA en las condiciones a las que se ve sometido durante su procesamiento industrial.

En la Fig. 4 adjuntada a continuación se muestran los esquemas de estas reacciones.

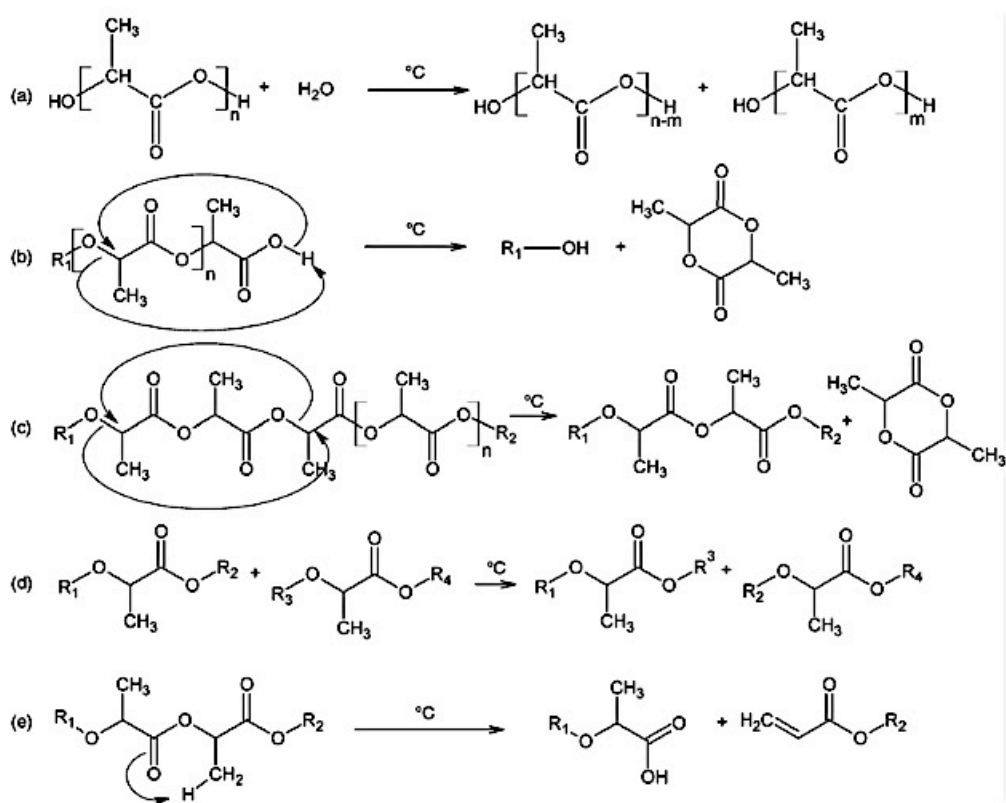


Fig. 4 Esquema de las reacciones del PD,L-LA: a) hidrólisis, b) transesterificación intramolecular (*backbiting*), c) transesterificación intramolecular, d) transesterificación intermolecular, e) eliminación pirolítica [18].

Por tanto, para que el PLA sea una alternativa factible es necesario adoptar estrategias para intentar paliar estos mecanismos de degradación.

En el presente proyecto se ha decidido usar como material base de trabajo el producto comercial de PD,L-LA Ingeo™ Biopolymer 4032D fabricado por Natureworks®. Se trata de un grado de alta resistencia al calor diseñado para la obtención de films orientados biaxialmente.

La decisión de elegir este grado concreto de PLA se base en los trabajos previos del Centre Català del Plàstic [18], en el que se comprueba como con el grado de PD,L-LA Ingeo™ Biopolymer 4032D se consigue el mayor grado de modificación estructural por extrusión reactiva.

Las propiedades concretas del grado escogido están reflejadas en la ficha técnica adjunta en el anexo A.1.

Para simplificar, en la presente memoria este grado concreto será nombrado cómo PLA, así en general ya que es el único grado de PLA usado en el proyecto.

#### **REX-PLA**

Se denomina REX-PLA al PLA modificado estructuralmente mediante el proceso de extrusión reactiva explicado teóricamente en el apartado 3.2 Extrusión reactiva.

En el proceso de extrusión reactiva se favorecen una serie de reacciones gracias a la acción combinada de los procesos de degradación que sufre el PLA y la acción del agente extensor de cadena con multifuncionalidad epoxi. Como consecuencia se consigue la modificación estructural del PLA y el aumento de su masa molecular.

Esto hace del REX-PLA un material con mejor comportamiento a la degradación como consecuencia de la reactividad aportada por el agente extensor de cadena. Las diferentes reacciones que aparecen en el REX-PLA de polimerización, ramificación, injerto y funcionalización [18] contrarrestan los procesos de degradación del polímero a medida que se producen. A efectos prácticos se obtiene un PLA con mucha mejor ventana de proceso, menor sensibilidad a la temperatura y un comportamiento del fundido mejorado.

#### **4.1.2 ABS**

El Acrilonitrilo butadieno estireno o ABS es un polímero termoplástico amorfo de uso muy extendido en la industria.

Se clasifica como copolímero estirénico ya que se obtiene polimerizando estireno  $(C_8H_8)_x$  con acrilonitrilo  $(C_3H_3N)_z$  en presencia de butadieno  $(C_4H_6)_y$ . Las proporciones de cada uno

pueden variar, pero se encuentran alrededor de entre 15 y 35% de fase acrilonitrilo, de 5 a 30% de butadieno y entre 40 y 60% de fase estireno.

En la Fig. 5 se muestra la estructura química de los componentes principales del ABS.

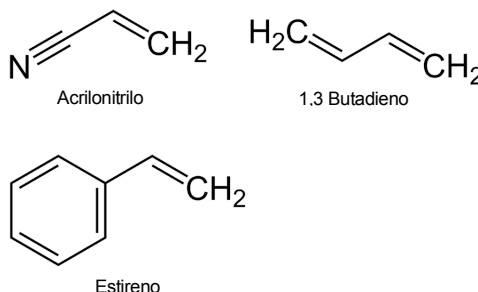


Fig. 5 Esquema de la estructura química de los principales componentes del ABS.

El resultado es un terpolímero de estructura bifásica, en el que el estireno y el acrilonitrilo forman una matriz continua (formando lo que podemos llamar fase SAN<sup>1</sup>) y otra fase que podemos denominar interna, dispersa dentro de la matriz conformada por el butadieno. La Fig. 6 muestra la representación de esta estructura.

De hecho el ABS se puede entender como polímero SAN donde se ha añadido una fase butadieno que actúa de forma semejante a como lo haría una fase elastomérica modificadora de impacto. La fase SAN es parecida en propiedades al poliestireno. Es muy transparente, tiene un alto módulo elástico, permite obtener acabados superficiales de mucha calidad, es brillante, muy rígida y dura. Además posee gran estabilidad y precisión dimensional. El componente acrilonitrilo la dota de una resistencia química excelente y buena resistencia térmica. Por lo contrario su principal inconveniente es la fragilidad. La fase

---

<sup>12</sup>SAN: Resina acrilonitril estirénica, copolímero estirénico formado por la copolimerización de los monómeros acrilonitrilo y estireno.

butadieno solventa este punto débil, aportando muy buena resistencia a los impactos, incluso a bajas temperaturas y buena tenacidad.

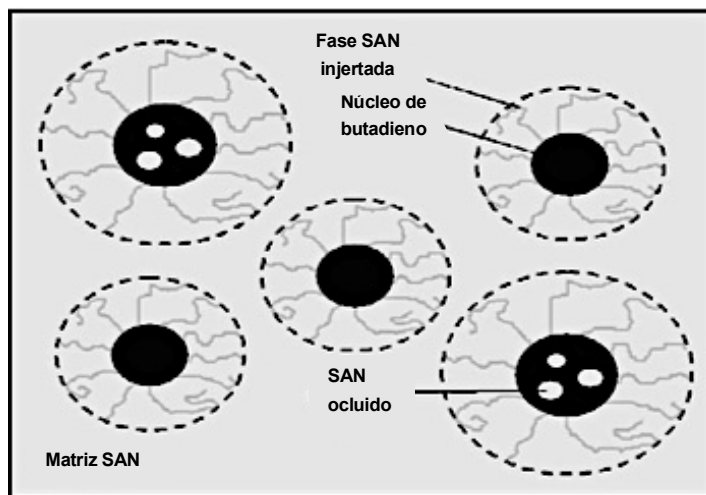


Fig. 6 Esquema de la microestructura del ABS con sus diferentes fases detalladas ( adaptada de la fuente: [19]).

Las propiedades de cada grado de ABS dependerán de las proporciones que tenga de cada monómero, potenciando en cada caso la propiedad que interese. También es primordial la morfología del material y el nivel de interacción entre la fase interna y la matriz. La morfología bifásica del ABS hace que salvo excepciones concretas, el material sea opaco. La relación entre las propiedades del ABS y sus fases (butadieno y SAN) puede verse de forma más clara en la Fig. 7.

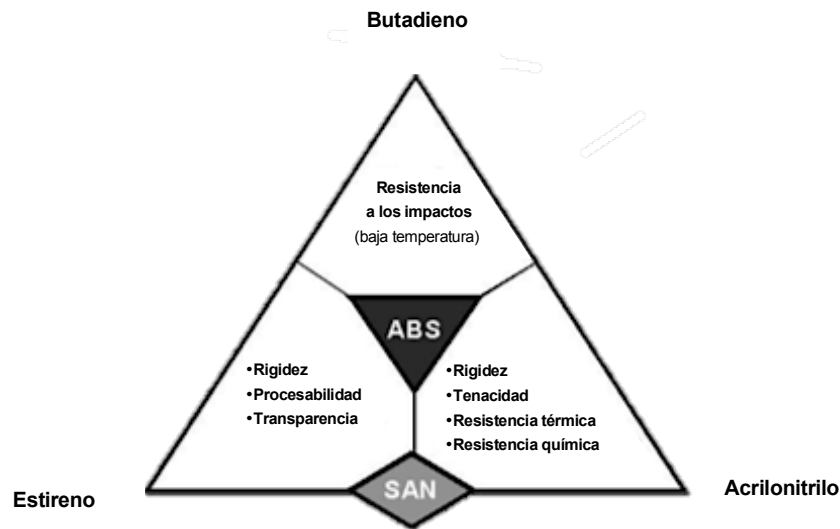


Fig. 7 Esquema de la aportación de las propiedades del ABS por parte de cada fase (adaptado de [19])

En conjunto se obtiene un material muy versátil, perfecto para aplicaciones que comportan solicitaciones mecánicas, buenos acabados, estabilidad térmica y química.

Para el proyecto se ha escogido el grado de ABS de inyección Terluran® GP-22 comercializado por Styrolution™ como polímero base de trabajo. Se trata de un grado de propósito general con muy buena conformabilidad, gran resistencia al impacto y a la distorsión térmica, usado en aplicaciones como la automoción.

El anexo A.2 se puede consultar la ficha técnica con sus propiedades detalladas.

Al igual que en el caso del PLA, el grado Terluran GP-22 tendrá como nombre codificado ABS, sin referirse específicamente al grado comercial.

### 4.1.3 ABS-g-MAH

El ABS-g-MAH, siglas que responden en inglés a Acrilonitrilo butadieno estireno injertado con ácido anhídrido maleico es un grado de ABS específico modificado mediante la adición de anhídrido maleico en su estructura.

El anhídrido maleico es un compuesto orgánico con fórmula  $C_2H_2(CO)_2$  y la estructura molecular mostrada en la Fig. 8.

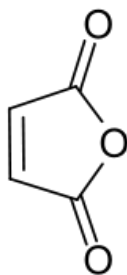


Fig. 8 Esquema de la estructura química del anhídrido maleico [20].

El anhídrido maleico es muy reactivo debido a la combinación de la alta reactividad del doble enlace y la de los dos grupos carbonilos presentes en la molécula.

Se usa para fines distintos, pero en el campo de los polímeros es utilizado como compatibilizador de termoplásticos, tanto de poliolefinas como de polímeros estirénicos y con presencia de butadieno. Este es el hecho por el cual se ha escogido un grado comercial de ABS-g-MAH para compatibilizar la fase ABS con el PLA modificado mediante la adición de grupos epoxi aprovechando que el anhídrido maleico reacciona con ellos, al igual que también lo hace con grupos amino e hidroxilo [20].

Se ha escogido el grado comercial Bondyram® 6000 suministrado por Polyram™ como agente compatibilizante. Se comercializa en forma de granza con un porcentaje de anhídrido maleico de entre el 0,6 y el 1%. Está concebido como agente compatibilizador para compuestos estirénicos en procesos de inyección. En la ficha técnica adjunta en el anexo A.3 se detallan sus características principales.

A lo largo de la presente memoria escrita, se nombrará al Bondyram® 6000 usando el nombre código ABS-g-MAH.

#### **4.1.4 Agente oligomérico estireno-acrílico epóxido-multifuncional (SAmfE).**

El último de los materiales usados como materia prima en el proyecto es un agente oligomérico estireno-acrílico epóxido-multifuncional (SAmfE) con la estructura molecular mostrada en la Fig. 9.

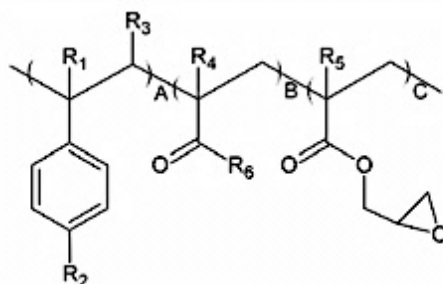


Fig. 9 Esquema de la estructura química del SAMfE [21].

Concretamente se ha usado el producto comercial JONCRYL® ADR-4300 F comercializado por BASF™. Se trata de un extensor de cadena y compatibilizador con un alto nivel de funcionalidad epoxi. El JONCRYL® ADR-4300 está diseñado para actuar como agente de acoplamiento que reaccione con polímeros degradados, de modo que estos recuperen su peso molecular y su viscosidad. Esta propiedad permite mejorar la reciclabilidad del polímero al que se le añada el producto, así como influir positivamente en su elasticidad de fundido.

En la ficha técnica del producto adjuntada en el anexo A.4 se pueden consultar sus características.

Para referirse al JONCRYL® ADR-4300 F se usará el nombre en código Joncryn. Dado que únicamente se trabaja con un solo tipo de Joncryn es posible dejar fuera el código específico del producto (ADR-4300 F).

## 4.2 Procesos de transformación

En este apartado se detallan con exactitud los procedimientos ejecutados en el proyecto. De forma general son procesos centrados en someter las materias primas a transformaciones hasta obtener los materiales en su forma final, apta para los propósitos del proyecto.

### 4.2.1 Preparación de REX- PLA mediante extrusión reactiva

El primer paso del conjunto de transformaciones a realizar es la obtención de PLA modificado estructuralmente mediante extrusión reactiva.

La extrusión reactiva ya ha sido tratada conceptualmente en su apartado correspondiente 3.2 aquí se explicará desde el punto técnico, explicando cual fue el protocolo usado y la maquinaria utilizada experimentalmente.

### **Etapas previas**

Antes de empezar la extrusión propiamente dicha fue necesario realizar una serie de preparaciones previas relacionadas con la preparación del REX-PLA. En concreto, en la optimización del sistema de dosificación del agente extensor de cadena (Joncryn) en la extrusora y en la obtención de una curva de calibración del sistema de dosificación del PLA.

#### *Preparación del Joncryn*

El Joncryn usado en el proyecto viene presentado comercialmente en forma de copos irregulares de entre 2,5 y 4 mm de longitud.



Fig. 10 Imagen del Joncryn en su presentación comercial en copos.

Para conseguir una dosificación totalmente constante es necesario trabajar con un tamaño de partícula regular y debido a que el flujo de aditivo a añadir es muy pequeño (0,6 g/min) el tamaño de partícula tiene que ser muy pequeño. Consecuentemente, los copos de Joncryn fueron molidos en un polvo fino y regular usando un molino eléctrico de café de muelas cónicas. Se eligió el molino de café frente a la molienda manual porque permite tener mucho mejor replicabilidad del proceso, lo hace mucho más rápido y permite obtener polvo de granulometría muy constante. Los copos se pasan una sola vez por el molino para evitar diferentes historias térmicas entre diferentes lotes de Joncryn ya que se trata de un compuesto sensible a la degradación térmica.

#### *Diseño de un dosificador*

Debido a que el flujo de Joncryn a añadir al flujo de PLA en la extrusora es muy pequeño (alrededor de 0,6 g/min), los sistemas de dosificación industriales no son adecuados ya que no permiten obtener flujos tan pequeños de forma consistente. Como alternativa, en



proyectos previos del CCP fue ideado un prototipo para realizar este cometido. Para hacerlo se utilizó un kit de Lego<sup>TM</sup> Technics, que proveyó piezas para construir una tolva, la estructura, un husillo de transporte, un sistema motriz compuesto por motor eléctrico, eje, engranajes y abrazaderas y por último un mando a distancia con una cédula de control con el que regular la velocidad del sistema motriz. Se complementó con un tubo cilíndrico de cobre fijado con plastilina a modo de conducto para el transporte del Joncryn que puede verse en la Fig. 11.



Fig. 11 Imagen del tubo de cobre usado en el sistema previo de dosificación de Joncryn.

Durante las pruebas previas a la extrusión este sistema permite obtener flujos constantes, de la magnitud deseada y demuestra ser una mejora considerable frente a dosificar a mano. No obstante, al implementarlo en la planta piloto se observa que el sistema tiene muchas pérdidas de material. La alta volatilidad del Joncryn molido junto con las corrientes de aire presentes en la planta piloto provocan que el polvo no caiga de forma completa en la alimentación de la extrusora y se pierda una cantidad considerable. Esto imposibilita conseguir una dosificación consistente y conocida, motivo por el cual se ha modificado el sistema de dosificación sustituyendo el tubo de cobre original por uno nuevo diseñado mediante CAD y fabricado mediante prototipado rápido.

Para el diseño se ha utilizado el software de diseño asistido por ordenador SolidWorks de Dassault Systèmes, S.A. Se ha modelado el nuevo componente teniendo en cuenta las dimensiones originales del sistema de dosificación, asegurando que encaje perfectamente.

La nueva pieza consta de dos partes separadas:

Una primera parte forma de “T” con agujeros en ejes perpendiculares, el primero que va de la tolva hasta al extremo del eje motriz englobando el husillo y el segundo a 90 grados del primero sirviendo de conducto por el que cae el material transportado.

La Fig. 12 muestra el diseño CAD de esta parte.

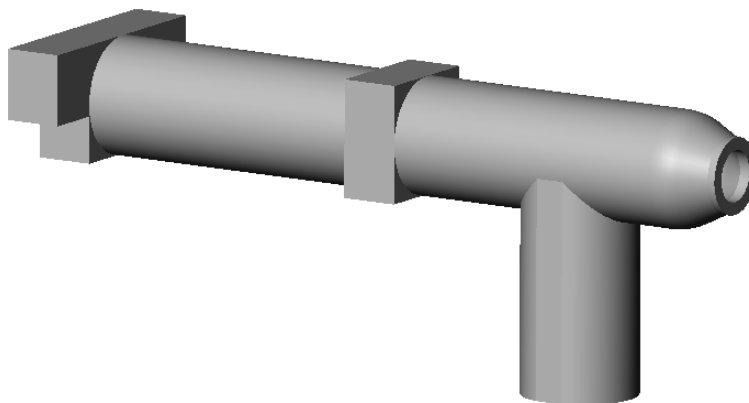


Fig. 12 Imagen de la vista isométrica a escala 1:1 del diseño en CAD de la primera parte del nuevo conducto para la dosificación del Joncryl.

También se detallan las vistas de los agujeros del nuevo diseño (Fig. 13).

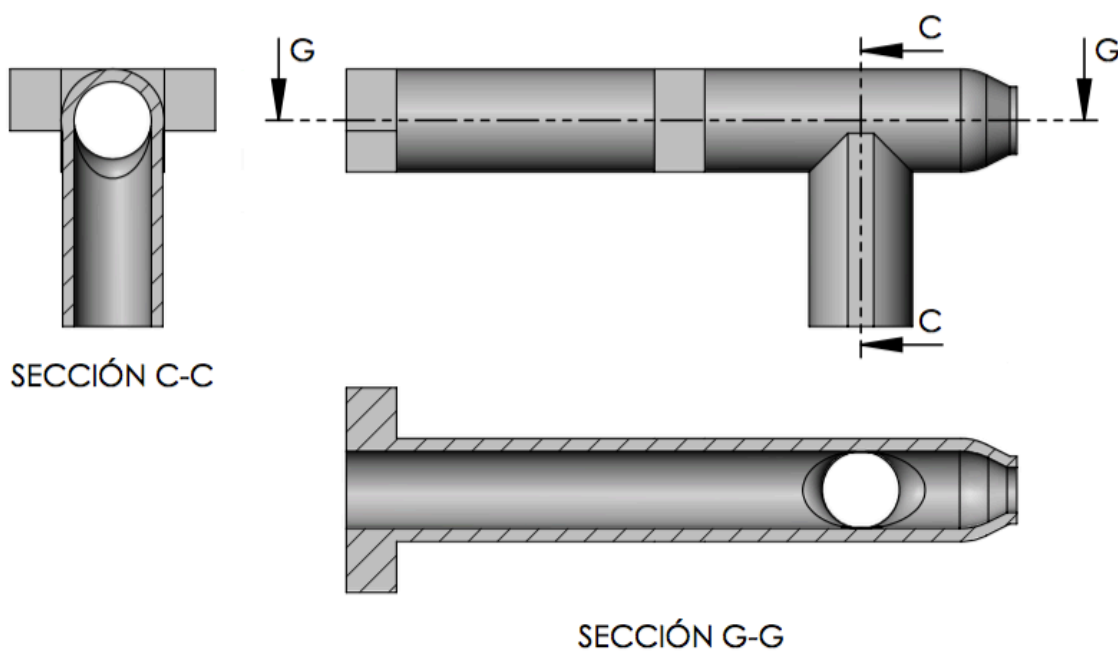


Fig. 13 Imágenes de las secciones del diseño CAD de la primera parte del nuevo diseño revelando los agujeros.

La segunda pieza es un cilindro con un agujero conoidal que encaja con la primera pieza en la sección en forma de T de modo que el agujero va estrechándose a lo largo de su longitud para crear efecto de sobrepresión y asegurar que el polvo caiga y no se acumule.

Al igual que antes se adjunta la imagen de la segunda pieza del nuevo diseño (Fig. 14).

Con este diseño se acorta al máximo la caída libre del polvo, llevándolo cerca de los husillos de la extrusora. A su vez se minimizan al máximo los puntos de fuga de material de la nueva pieza, ya que las aperturas se estrechan alrededor del eje motriz del husillo y la apertura entre la tolva y la nueva pieza se cierran completamente.

En el Anexo B se muestran los planos de las piezas con sus dimensiones nominales.



Fig. 14 Imagen de la vista isométrica a escala 1:1 de la segunda pieza del nuevo diseño del conducto para la dosificación del Joncryl.

#### *Calibración del sistema de dosificación de Joncryl*

Una vez acoplados los nuevos componentes hay que calibrar el sistema para determinar: el flujo másico de polvo se tiene con cada velocidad del motor, si la cantidad es constante en

cada una de ellas y cuál es el tiempo de estabilización para cada velocidad pasado el cual el sistema de transporte entra en régimen estacionario.

El motor de Lego™ tiene 8 velocidades y puede trabajar 7 niveles de voltaje diferentes por lo que se tienen un total de 56 velocidades de rotación del husillo que corresponderán a diferentes flujos máscicos de polvo que caen del dosificador.

Para hacer la calibración se llena la tolva de Joncryl molido, se enciende el motor en cada una de sus velocidades y se toman muestras del polvo dosificado por el sistema cada dos minutos. Estas muestras se pesan con una balanza de precisión para obtener un flujo máscico aproximado. Al medir las cantidades obtenidas se percibió que el polvo se apelmazaba en la tolva y dejaba de ser arrastrado por el husillo de forma paulatina, de modo que las cantidades dosificadas disminuían. Para evitarlo se marcó como protocolo de actuación agitar la tolva de forma manual mediante una cucharilla de plástico. Siempre sin tocar el husillo, removiendo del mismo modo y por la misma persona para evitar en todo lo posible la introducción de variabilidad.

La posición dos del mando de control del motor y 6 voltios de tensión resultó ser la configuración que permite obtener el flujo objetivo. El tiempo de estabilización fue de 10 minutos, tiempo a partir del cual el sistema proporciona un flujo constante de materia, comprendido entre 0,58 g/min y 0,60 g/min.

#### *Calibración del sistema de dosificación de granza*

Una vez calibrado el sistema de dosificación del agente extensor de cadena se procede a determinar la curva de calibración del sistema de dosificación del PLA. Este sistema consta de una tolva (PIOVAN DSN506HE) y un sistema de dosificación automático (LAP) que dosifica el material en función de las rpm de su motor eléctrico. Como esta cantidad de material en masa depende de la densidad y de la forma de la granza a introducir hay que determinar la equivalencia entre la velocidad del motor del dosificador y la cantidad que se dosifica para todo el rango de trabajo del equipo. Para hacerlo se toma el valor de la masa de PLA obtenida para cada velocidad en rpm del dosificador. El proceso se repite en la preparación de las mezclas, pero esta vez usando la granza de REX-PLA y ABS ya que el tamaño de la granza hace variar la masa obtenida por cada velocidad de dosificación.

#### **Extrusión reactiva**

El proceso se realiza en la planta piloto de extrusión del CCP en Terrassa, en este apartado se procede a explicar el protocolo seguido en la extrusión reactiva. En la Tabla 1 mostrada a continuación se desglosan los equipos que intervienen en el proceso.

Tabla 1 Equipos usados en la extrusión reactiva

Equipo	Modelo
Extrusora de doble husillo corrotante.	KNETER 25x24D COLLIN
Tolva con sistema de secado	PIOVAN DSN506HE
Baño de agua	COLLIN, model 2000 mm, stainless steel
Granceadora	IQAP GLI-I
Bomba de vacío	
Sistema de refrigeración	NOVAIR TAE 051
Compresor de aire eléctrico	ABAC B2800I-100CM3 V230
Sistema de dosificación automático	LAP POLICOLOR
Sistema de dosificación de Joncryn	Producto no comercial, ver apartado 4.2.1

La Tabla 2 muestra los materiales usados y se recuerda la nomenclatura establecida para su referencia.

Tabla 2 Materiales usados en la extrusión reactiva y su nomenclatura

Material	Nombre comercial	Nomenclatura
PD,L-LA	Ingeo™ Biopolymer 4032D	PLA
Agente oligomérico estireno-acrílico epóxido-multifuncional	Joncryn® ADR-4300	Joncryn

En la Fig. 15 se puede observar la extrusora de doble husillo usada en la planta piloto.



Fig. 15 Imagen de la extrusora de doble husillo en la planta piloto del CCP.

El proceso de modificación del PLA por la adición de agentes extensores de cadena hasta obtener REX-PLA como producto de la reacción se produce dentro de la extrusora de doble husillo. Se alimenta la extrusora de doble husillo siempre en modo hambriento y se añade un flujo de agente extensor de cadena (Joncryl) en la entrada de alimentación de la extrusora con las proporciones adecuadas para obtener REX-PLA con un 1,5 % en masa de Joncryl nominal.

Para minimizar al máximo la degradación del PLA se seca el material en una tolva con el PIOVAN y se genera una atmósfera en la extrusora lo máximo de inerte posible, aplicando vacío en la extrusora mediante una bomba y un flujo continuo de nitrógeno técnico a 250 kPa. Se monta un cabezal redondo en la extrusora, de modo que el material saliente se grancea y se guarda en un recipiente estanco para evitar al máximo su contaminación. Se marca una producción objetivo de 40 kilos de REX-PLA. La producción se reparte en 9 días el primero de los cuales se dedica al montaje y a la calibración del sistema.

En la tabla 3 se enumera y describe cada paso realizado.

Tabla 3 Tabla explicativa de los pasos seguidos en la producción de REX-PLA

Paso	Procedimiento	Equipos
1	Secar el PLA durante 4 horas	Tolva con sistema de secado. Compresor.
2	Pasadas las 4 horas de secado, encender el sistema de refrigeración hidráulico y las llaves de paso del circuito de agua.	Sistema de refrigeración.
3	Encender la extrusora y aplicar el perfil de temperaturas siguiente:	Extrusora de doble husillo.
	<div> <div>Zona</div> <div>1</div> <div>2</div> <div>3</div> <div>4</div> <div>5</div> <div>6</div> <div>7</div> </div>	Siendo la zona 1 la de la zona de alimentación y la 7 del extremo del cabezal.
	<div> <div>Temperatura (°C)</div> <div>45</div> <div>150</div> <div>160</div> <div>170</div> <div>180</div> <div>190</div> <div>190</div> </div>	
4	Conectar el sistema de vacío.	Bomba de vacío.
5	Conectar y abrir la llave de paso del manómetro de la bombona de nitrógeno técnico administrando una presión de 250 kPa.	Manómetro y bombona de nitrógeno técnico.
6	Activar la tracción en la extrusora marcando una velocidad de giro de husillos de 40 rpm.	Extrusora de doble husillo
7	Empezar dosificación de PLA hasta estabilizar la línea y obtener una salida totalmente limpia de materiales diferentes al PLA.	Sistema de dosificación automático, tolva y extrusora.
8	Arrancar el sistema de dosificación de Joncryl hasta pasar el tiempo de establecimiento de 10 minutos y conseguir un flujo constante.	Sistema de dosificación de Joncryl.
9	Establecer la dosificación de PLA a 440 rpm	Sistema de dosificación automático.

Paso	Procedimiento	Equipos
10	Medir tiempo de residencia usando un <i>masterbatch</i> con pigmento de color.	Extrusora.
11	Una vez medido el tiempo de residencia que en las condiciones establecidas se sitúa en los 4 minutos, conectar la dosificación de Joncryn en la alimentación de la extrusora.	Sistema de dosificación de Joncryn. Extrusora.
12	Pasado otra vez el tiempo de residencia empezar a guardar el material saliente de la extrusora como REX-PLA.	

Durante todo el proceso de extrusión se monitorizan la velocidad de giro de los husillos en rpm, la presión en el cabezal, la intensidad consumida por la máquina en amperios (medida indirecta de la potencia instantánea consumida por la máquina) y la temperatura en el cabezal en Celsius leyendo la información dada por la pantalla de control de la extrusora en las zonas 9,10,11 y 12 respectivamente. De esta forma se obtiene información a tiempo real que ayuda a saber si el proceso de extrusión reactiva está realmente ocurriendo de forma correcta, a la vez que permite detectar anomalías o fallos en el proceso.

#### *Recristalización del REX-PLA*

Una vez obtenido el REX-PLA es necesario someter la granza a un proceso de recristalización que maximice la cristalinidad del material. El REX-PLA obtenido por extrusión reactiva según el procedimiento descrito anteriormente presenta una proporción de fase cristalina muy baja, consecuencia de que el enfriamiento no se controla, realizándose al aire libre y por tanto a una velocidad de enfriamiento alta.

Debido a que la fase amorfa del PLA empieza a fluir por encima de la  $T_g$  del material, cualquier proceso en el que se someta el REX-PLA a temperaturas superiores a 60 °C pueden conllevar que el material pierda su forma y se apelmace o se adhiera suponiendo un problema grave ya que implica perder todo el material e incluso el equipo en el que se realice el proceso. Concretamente el secado al que se tiene que someter el PLA y por consiguiente también el REX-PLA antes de cualquier proceso de conformación para evitar al máximo la degradación hidrolítica, implica mantener el material a temperaturas de 80 °C



durante 4 horas. Por lo tanto, recrystalizar el REX-PLA es imprescindible. Para hacerlo se dispone la granza de REX-PLA en bandejas de aluminio formando una capa uniforme de como máximo 5 cm de grosor y estas en una estufa de circulación de aire forzado durante 4 horas. En las primeras 2 horas, debido a que el porcentaje de cristalinidad aún es muy bajo, es necesario remover y desapelmazar la granza periódicamente, en el inicio del proceso cada 10-15 minutos pudiendo alargar los periodos hasta 30-40 minutos a partir de la primera hora y media en la estufa.

Gracias al aumento porcentual de la fase cristalina la granza del material ya no fluye y gracias a ello se puede someter al secado estipulado por la ficha técnica del grado comercial de PLA sin problemas.

En el proceso se observa como la granza se vuelve opaca. Se comprueba que ya no fluye poniendo una muestra de cada lote recrystalizado en el desecador con manta calefactada con aplicación de vacío a 100 °C durante 30 minutos.

#### **4.2.1 Preparación de mezclas REX-PLA/ABS**

Una vez obtenido el REX-PLA que es el material base del proyecto se procede a estudiar en y a preparar las mezclas REX-PLA/ABS/ABS-g-MAH.

##### **Mezclado en laboratorio con mezclador interno Brabender**

El primer paso dentro de la preparación de mezclas es realizarlas a pequeña escala usando un mezclador interno (Brabender Plastic-Corder W50EHT).

En esta fase inicial de estudio de las mezclas se decide trabajar con tres mezclas diferentes, a las que se les realizaran ensayos de estabilidad térmica y de cizalla bajo las mismas condiciones para poder comparar los resultados y obtener información sobre su comportamiento.

En la tabla 4 se enumeran los equipos usados para el estudio.

Tabla 4. Equipos usados en el estudio con mezclador interno

Equipo	Modelo
Mezclador interno	Brabender Plastic-Corder W50EHT
Desecador con manta calefactora	SELECTA
Bomba de vacío	

En tabla 5 se resumen las diferentes formulaciones de mezcla ensayadas y su nombre en código para poder hacer referencia a ellas de modo más entendedor:

Tabla 5 Formulaciones, nomenclatura y condiciones de ensayo para las mezclas realizadas en el mezclador interno.

Formulación	Nombre	Condiciones de ensayo	
100% REX-PLA	REX-PLA	Masa	40 g
100% ABS	ABS	Temperatura	200 °C
		consigna	
70% REX-PLA, 30% ABS	REX-PLA/ABS -0MAH	Velocidad de giro de los husillos	50 rpm
70% REX-PLA 28,5% ABS 1,5% ABS-g-MAH	REX-PLA/ABS -1,5MAH	Tiempo de ensayo	30 minutos
70% REX-PLA 27% ABS 3% ABS-g-MAH	REX-PLA/ABS -3MAH	Atmósfera neutra	Corriente de nitrógeno técnico
			Granza secada

El procedimiento seguido en cada una de las formulaciones es el mismo.

En primer lugar se preparan 40 gramos de cada formulación mediante la mezcla física de granza de cada componente según la proporción que corresponda. Se someten a secado en un desecador con manta calefactora a 80 °C durante 2 horas para disminuir la humedad

de la granza ya que tanto el ABS como el PLA son materiales hidrófilos. Una vez se tienen las formulaciones preparadas y secadas de forma óptima, se procede a realizar cada ensayo. Se registran los datos de la temperatura del fundido a lo largo de los 30 minutos del ensayo y el par resistente de giro de los husillos del mezclador (en Nm).

Una vez realizado el análisis del estudio de las mezclas en el mezclador interno, se decide cambiar las formulaciones aumentando el porcentaje de fase compatibilizadora ABS-g-MAH. De este modo, en las formulaciones definitivas se sustituye la mezcla de composición 70% REX, 28,5% ABS, 1,5% ABS-g-MAH por una nueva mezcla con un 6% en masa de ABS-g-MAH. Este cambio se explica con profundidad en el apartado 5.3.1.

Las formulaciones definitivas a extruir quedan recogidas en la tabla 6.

Tabla 6 Formulaciones definitivas de las mezclas estudiadas

Formulación	Nombre
100% REX-PLA	REX-PLA
100% ABS	ABS
70% REX-PLA, 30% ABS	REX-PLA/ABS-0MAH
70% REX-PLA, 27% ABS, 3% ABS-g-MAH	REX-PLA/ABS-3MAH
70% REX-PLA, 24% ABS, 6% ABS-g-MAH	REX-PLA/ABS- 6MAH

#### **Mezclado en planta piloto con extrusora de doble husillo**

Una vez concluido el estudio previo en el mezclador interno se pasa a la producción de las formulaciones en planta piloto mediante extrusión en extrusora de doble husillo.

Del total de formulaciones mostradas en la Tabla 6 sólo se preparan: REX-PLA/ABS, REX-PLA/ABS-3MAH, REX-PLA/ABS-6MAH y además la REX-PLA, ya que aunque sea una formulación en la que todo es PLA preparado anteriormente por extrusión reactiva, es necesario darle la misma historia térmica que a las fases REX-PLA de las demás formulaciones. Por lo tanto, hay que pasar el REX-PLA otra vez por la extrusora de modo que acumule el mismo tiempo de residencia en procesamiento. Esto permite que las diferentes formulaciones sean comparables, consecuentemente a partir de este momento la formulación REX-PLA corresponderá a PLA modificado por extrusión reactiva que ha sufrido

2 veces el proceso de extrusión por lo que acumula un tiempo de residencia en extrusora de unos 8 minutos.

El ABS no es un material sensible a la degradación en las condiciones de procesamiento y por tanto queda fuera del preparado de mezclas, cuando sea necesario trabajar con la formulación se usará directamente la granza de ABS Terluran GP-22 preparada por el fabricante.

Las cuatro mezclas se preparan en la planta piloto mediante una extrusora de doble husillo. Se elige este tipo de extrusora en configuración corrotante con los filetes de los husillos engranados ya que en este tipo de extrusoras no sólo trabajan fundiendo y transportando la materia a extruir sino que también ejercen un nivel alto de cizalla al material y como consecuencia también son buenas mezcladoras.

El equipamiento usado es el mismo que en el mostrado en la Tabla 1.

El protocolo de actuación consiste en preparar cada formulación mediante mezcla física de la granza mezclando granza de cada componente en la proporción que corresponda. A continuación secar cada una de ellas en la tolva con deshumidificador y pasado un tiempo de 4 horas empezar la extrusión de la mezcla teniendo la extrusora en condiciones de atmósfera inerte mediante vacío y la aplicación de una corriente de nitrógeno técnico. El material saliente se grancea y se guarda de forma adecuada.

Del total de 38,2 kilos de REX-PLA preparados por extrusión reactiva se usan 19 kilos para la preparación distintas formulaciones con el objetivo de obtener 5 kilos de cada una de ellas.

En la Tabla 7 se detallan los pasos realizados en la preparación de cada formulación:

Tabla 7 Pasos seguidos en la preparación de las mezclas.

Paso	Procedimiento	Equipos
1	Secar cada formulación durante 4 horas	Tolva con sistema de secado. Compresor.
2	Pasadas las 4 horas de secado, encender el sistema de refrigeración hidráulico y las llaves de paso del circuito de agua.	Sistema de refrigeración.

Paso	Procedimiento	Equipos																
3	Encender la extrusora y aplicar el perfil de temperaturas siguiente:	Extrusora de doble husillo.																
	<table><tr><td>Zona</td><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td></tr><tr><td>Temperatura (°C)</td><td>150</td><td>170</td><td>180</td><td>190</td><td>195</td><td>200</td><td>200</td></tr></table>	Zona	1	2	3	4	5	6	7	Temperatura (°C)	150	170	180	190	195	200	200	Siendo la zona 1 la de la zona de alimentación y la 7 del extremo del cabezal.
	Zona	1	2	3	4	5	6	7										
Temperatura (°C)	150	170	180	190	195	200	200											
4	Conectar el sistema de vacío.	Bomba de vacío.																
5	Conectar y abrir la llave de paso del manómetro de la bombona de nitrógeno técnico administrando una presión de 250 kPa.	Manómetro y bombona de nitrógeno técnico.																
6	Activar la tracción en la extrusora marcando una velocidad de giro de husillos de 45 rpm.	Extrusora de doble husillo.																
7	Empezar dosificación de cada formulación hasta estabilizar la línea y obtener una salida totalmente limpia de partículas extrañas.	Sistema de dosificación automático, tolva y extrusora.																
8	Establecer la dosificación en 440 rpm	Sistema de dosificación automático.																
9	Medir tiempo de residencia usando un <i>masterbatch</i> con pigmento de color	Extrusora.																
10	Una vez medido el tiempo de residencia que en las condiciones establecidas se sitúa en los 4 minutos. Montar línea, enfriar el material saliente con el baño de agua y grancearlo.	Extrusora, baño y granceadora.																

Al igual que se hizo en la preparación de REX-PLA ver 4.2.1 se monitoriza en todo momento la presión y temperatura del material y la intensidad consumida por la máquina.

Una vez obtenida la granza de cada formulación hay que recrystalizarla siguiendo exactamente el proceso hecho con el REX-PLA producido por extrusión reactiva.

#### 4.2.2 Inyección de probetas

Una vez recrystalizada cada una de las formulaciones se procede a realizar el último de los procesos de transformación. Se inyectan placas cuadrangulares de dimensiones 100 mm x 100 mm x 3 mm. Se decide emplear esta geometría porque es versátil y permite mecanizar a partir de ella probetas para muchos ensayos diferentes. El grosor de 3 mm pretende facilitar la inyección del REX-PLA que al ser un material viscoso y con reactividad remanente puede dar problemas de llenado de molde. El objetivo de producción es de alrededor de 50 placas por cada formulación. Para hacerlo se utilizan los equipos mostrados en la Tabla 8:

Tabla 8 Tabla con la lista de equipos utilizados en la inyección de probetas

Equipo	Modelo
Inyectora con sistema de cierre hidráulico sin barras.	Engel Victory 110
Tolva con sistema de secado.	PIOVAN DSN506HE
Sistema de refrigeración.	PIOVAN CH180
Molde para placa 10 cm x 10 cm x 3 cm.	1 placa por inyección.

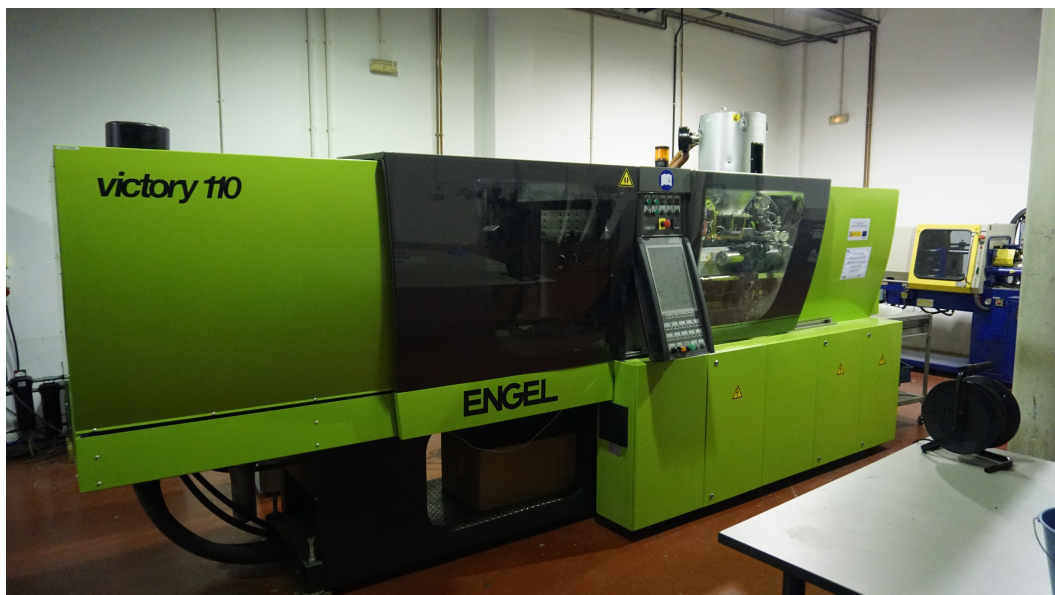


Fig. 16 Imagen de la inyectora Engel Victory 110 usada en el proceso.

Las condiciones de inyección son diferentes para cada formulación, aun así hay fases comunes en la inyección de todos los materiales:

El primer paso en la inyección de las placas de cada formulación es secarla a 80 °C durante 4 horas en la tolva con sistema de secado. La inyección se hace en todos los casos con el molde frío, usando agua a temperatura ambiente.

El resto de condiciones de inyección cambian según se trate de la formulación ABS, de las mezclas REX-PLA/ABS, REX-PLA/ABS-3 MAH y REX-PLA/ABS-6 MAH o de la REX-PLA por lo que se tratan por separado en los apartados siguientes. En cada apartado se justifica la elección de los parámetros de inyección, se desglosan los más importantes y se notifican las singularidades o problemas observados.

#### **Inyección de placas de ABS.**

En este caso se utiliza el perfil de temperaturas recomendado por el fabricante. En la Tabla 9 se detallan las condiciones de inyección usadas:

Tabla 9 Perfil de temperaturas usado y condiciones más relevantes usadas en la inyección de 100 ABS

Perfil de temperatura usado						Condiciones de inyección	
Zona	1	2	3	4	5	Presión mantenimiento (kPa)	70000
						Tiempo de de ciclo (s)	47,87
Temperatura (°C)	180	190	200	210	220	Carga (cm <sup>3</sup> )	50
						Presión inyección (kPa)	78700

En el anexo C.1 se muestran todos los parámetros utilizados en la inyección de las placas de ABS.

#### **Inyección de placas de las mezclas: formulaciones REX-PLA/ABS, REX-PLA/ABS-3MAH, REX-PLA/ABS-6MAH**

Todas las mezclas se inyectan con las mismas condiciones. Se usa el perfil de temperaturas recomendado por el fabricante (NatureWorks™) para el PLA de grado

específico de inyección en molde (grado 3051D) ya que las mezclas son mayoritariamente REX-PLA (70 %) y este perfil fue el del material más parecido que está disponible.

La inyección se realiza con la máquina en semiautomático para tener un control más directo del proceso.

Debido a que la cantidad que se dispone de cada mezcla es limitada (alrededor de 5 kg), en el inicio de la inyección se purga la máquina de materiales anteriores con PLA 3051D grado de inyección, de modo que se empieza la dosificación de la formulación cuando ya se han eliminado las impurezas derivadas de usos anteriores de la inyectora. Se elige la purga con PLA 3051D por ser un material parecido al REX-PLA que domina en las formulaciones de modo que una posible contaminación no es crítica.

Las condiciones más relevantes usadas en la inyección de las mezclas se muestran en la tabla siguiente, el resto puede consultarse en el anexo C.2.

Tabla 10 Tabla con el perfil de temperaturas usado y la condiciones de inyección más relevantes.

Perfil de temperatura usado						Condiciones de inyección	
Zona	1	2	3	4	5	Presión mantenimiento (kPa)	500
Temperatura (°C)	165	190	195	205	205	Tiempo de ciclo (s)	31,20
						Carga (cm <sup>3</sup> )	37,5
						Presión de inyección (kPa)	95500

Se reduce al máximo el tiempo de ciclo en la inyección de todas las formulaciones con contenido de REX-PLA con el fin de hacer lo más corta posible la exposición térmica del REX-PLA que puede conllevar degradación y reacciones químicas de ramificación producidas por el agente extensor de cadena añadido al PLA.

Debido al corto tiempo de ciclo, las placas se expulsan de la inyectora tan calientes que el impacto de la caída es suficiente para deformarlas.

Para evitar la distorsión dimensional de las placas se coloca un baño de agua enfriado con hielo para suavizar el impacto y enfriarlas más rápido.



### **Inyección de la formulación 100 REX**

Como en el caso de la inyección de las mezclas, inicialmente se aplica el perfil marcado por el fabricante para la inyección del PLA NatureWorks™ 3051D grado específico para inyección.

La purga de la máquina se realiza del mismo modo que el caso de la inyección de las mezclas purgando la inyectora con PLA NatureWorks™ 3051D para preservar al máximo la cantidad de formulación disponible para inyectar. Al empezar la dosificación del REX-PLA para la inyección de las placas el proceso de inyección falla, quedando la inyectora sin capacidad de cargar más material. La causa más probable del taponamiento es la alta viscosidad del REX-PLA, condición probablemente agravada por la reactividad remanente del REX-PLA. Los grupos funcionales del Joncryl presente en el REX-PLA que están aún por reaccionar pueden hacerlo al estar sometidos a temperatura dentro del husillo de la inyectora, dándose a cabo reacciones de ramificación que en el caso extremo pueden acabar en la reticulación del material. Estas reacciones aumentan la viscosidad del fundido, y en nuestro caso haciendo imposible la inyección de la formulación 100 REX con este perfil de temperaturas. Consecuentemente se buscan nuevas condiciones de inyección mediante un proceso iterativo con el fin de encontrar la temperatura de inyección mínima que permite la inyección satisfactoria del material. Se parte de un perfil plano a 290 °C siempre dejando la zona de alimentación fija a 150 °C. Se inyecta, se observan las placas obtenidas y si el proceso se ha realizado satisfactoriamente se procede a bajar el perfil de temperaturas en 10 °C y se repite la comprobación.

La Tabla 11 muestra el perfil definitivo utilizado determinado mediante el procedimiento indicado anteriormente. El resto de condiciones pueden consultarse en el anexo C.3.

Como en la inyección de las mezclas, las placas salen aún calientes por lo que se usa un baño de agua refrigerado con hielo para evitar distorsiones dimensionales y minimizar la cristalinidad de las placas.

Tabla 11 Tabla con el perfil definitivo de temperaturas usado para la inyección de la formulación 100 REX y las condiciones más relevantes de inyección.

Perfil de temperatura usado						Condiciones de inyección	
Zona	1	2	3	4	5	Presión mantenimiento (kPa)	60000
						Tiempo de ciclo (s)	31,20
Temperatura (°C)	150	250	250	250	250	Carga (cm <sup>3</sup> )	48
						Presión de inyección (kPa)	61700

## 4.1 Caracterización

La caracterización de las formulaciones inyectadas se puede dividir en cuatro etapas según el tipo de pruebas a las que se somete el material. A continuación se trata cada tipo de caracterización por separado, explicando la preparación de probeta, el procedimiento y protocolo seguido en las pruebas realizadas y tratando las dificultades encontradas si es el caso.

### 4.1.1 Caracterización morfológica

Sólo se incluyen dentro del estudio las formulaciones REX-PLA/ABS y REX-PLA/ABS-6MAH pues al ser las mezclas con composiciones extremas (con y sin compatibilizante) son los casos donde la morfología es más interesante de observar. Se deja fuera de estudio la formulación REX-PLA/ABS-3MAH ya que aunque sea una mezcla y tenga una morfología difícil de predecir e interesante de determinar no deja de ser un caso intermedio entre las que sí que se caracterizan y que se consideran prioritarias en este ensayo.

Se analizan las formulaciones REX-PLA/ABS y REX-PLA/ABS-6MAH mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). La preparación de las probetas para SEM consta de dos pasos: En el primero se preparan probetas para hacer fractura criogénica con ellas y en el segundo se recortan las probetas rotas para adecuarlas a la microscopia.

### Preparación de probetas para SEM

Se quieren obtener probetas en dos direcciones diferentes de cada formulación a estudiar, unas cortadas en la dirección que tuvo el flujo de material fundido al inyectar que nombraremos MD (*melt direction*) y las otras en la dirección perpendicular a la dirección del flujo que llamaremos TD (*transversal direction*).

El método seguido en el corte siempre es el mismo para las dos direcciones, se cortan piezas de 10 mm de ancho y 100 mm de longitud a partir de las placas inyectadas de 100 mm x 100 mm x 3 mm.

Por lo que hace a las probetas cortadas en dirección MD, se preparan probetas de la zonas central y lateral de la placa para poder conocer su morfología en las distintas regiones. En el caso de las probetas cortadas en TD se preparan de la zona más cercana al punto de inyección que nombraremos probetas A, de la zona central de la placa (probetas B) y de la parte más alejada al punto de inyección (probetas C). La razón es poder tener información de la morfología existente en todas las zonas de la placa.

En la Fig. 17 se puede ver con más claridad la disposición de las probetas preparadas a partir de las placas inyectadas:

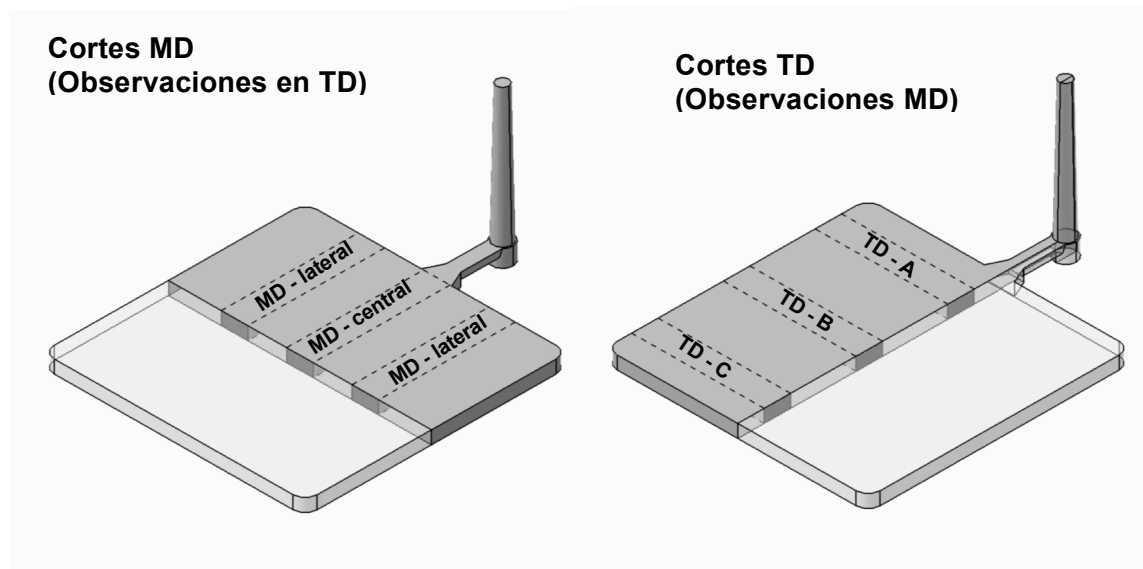


Fig. 17 Esquema de las probetas preparadas para SEM y su nomenclatura.

Una vez obtenidas las probetas se procede a realizar una entalla en la zona central de cada probeta con una hoja de afeitar y a sumergirlas en nitrógeno líquido en un recipiente cerrado durante un mínimo de 15 minutos. Una vez completamente congeladas se sacan una a una

del recipiente y se ponen rápidamente en un péndulo Charpy, dónde se rompen haciendo que el péndulo impacte en la entalla para que propague la fractura y se obtenga una superficie de rotura totalmente plana. Es muy importante que la fractura se totalmente frágil a modo de que no se deforme la microestructura de los materiales. Una vez rota la probeta, se recuperan las mitades y se identifican correctamente marcando su formulación, la orientación de corte con que se han preparado y se marca cada mitad como izquierda y derecha. Una vez identificadas se vuelven a cortar con el propósito de conseguir muestras suficientemente pequeñas para que no den problemas de conductividad al hacer la microscopía.

Es interesante recalcar que el plano que se terminará estudiando por SEM es perpendicular a la dirección de corte ya que una vez cortadas las probetas se rompen generando una cara de fractura transversal en la probeta. Por tanto en las probetas TD vamos a observar la morfología orientada según la dirección del flujo y viceversa. En la Fig. 17 queda más claro, en los dibujos de las placas cuadrangulares inyectadas la dirección de corte está marcada con líneas discontinuas mientras que la superficie de observación perpendicular a la dirección de corte se muestra sombreada.

La Tabla 12 recoge el nombre código para cada muestra a analizar.

Tabla 12 Tabla con las probetas preparadas para SEM.

Formulación	Dirección de corte	Posición	Nombre en código
REX-PLA/ABS-6MAH	TD	A	1
REX-PLA/ABS-6MAH	TD	B	2
REX-PLA/ABS-6MAH	TD	C	3
REX-PLA/ABS-6MAH	MD	Lateral	4
REX-PLA/ABS-6MAH	MD	Central	5
REX-PLA/ABS	TD	A	6
REX-PLA/ABS	TD	B	7
REX-PLA/ABS	TD	C	8

Formulación	Dirección de corte	Posición	Nombre en código
REX-PLA/ABS	MD	Lateral	9
REX-PLA/ABS	MD	Central	10

#### Estudio de las muestras por microscopía electrónica de barrido

Se utiliza un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5610 para observar las muestras y se metalizan usando un revestidor de bombardeo iónico (*sputter coater*) Bal-Tec SCD005.

Debido a que las muestras son muy sensibles y hay riesgo de que sufran alteraciones en el proceso de metalización o en el bombardeo de electrones al que se las somete al observarlas por microscopía, se trabaja a bajo voltaje y se minimiza el tiempo de metalizado (7 segundos). Aún tomando la precaución de minimizar el tiempo de metalizado, se estudian metalizadas con una capa micrométrica de oro puro para aumentar la conductividad y poder obtener una buena resolución en la imagen y por otro lado sin metalizar, para descartar que el proceso de metalización no modifique su microestructura.

#### 4.1.2 Caracterización térmica

Se caracterizan térmicamente las formulaciones REX-PLA, REX-PLA/ABS y REX-PLA/ABS-6MAH mediante calorimetría diferencial de barrido DSC. El REX-PLA/ABS-3MAH se deja para estudios posteriores al ser un caso intermedio. Mediante este ensayo se determinan las temperaturas características de cada formulación ( $T_g$ ,  $T_m$ ), datos caloríficos como las entalpías de transición de cada material y también información sobre la cristalinidad de las muestras. El equipo utilizado es un calorímetro por compensación de temperatura TA instruments DSC-Q2000C con sistema de refrigeración Cooling system 90 dónde se mide la diferencia de calor entre la muestra del material analizado y una referencia en función de la temperatura en un solo horno.

### Preparación de las muestras para DSC

La referencia es una cápsula de aluminio vacía y cada material a analizar se tiene que encapsular en una cápsula idéntica a la de referencia para que en el análisis solo entre en juego el material a analizar.

Se preparan 2 cápsulas de cada formulación. Para hacerlo se necesita material de la zona central de las placas pues es la zona con una composición probablemente más homogénea. Se utiliza una cuchilla de afeitar con la que se extraen pequeños fragmentos de material de alrededor de 1 mg de la zona marcada en la Fig. 18 ya que es la zona de mayor homogeneidad.

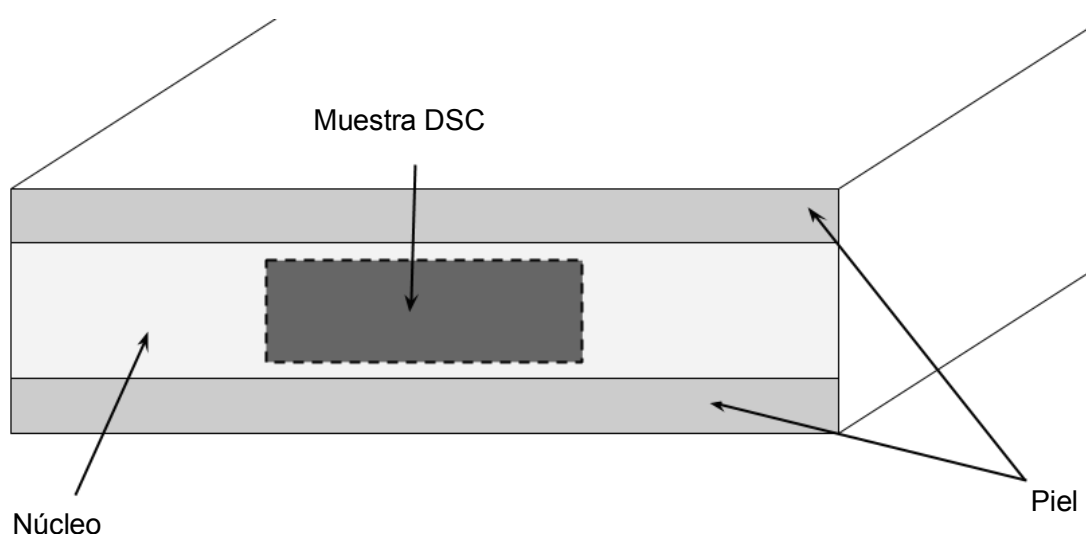


Fig. 18 Esquema de la zona de las placas de donde se extrae el material para la preparación de las muestras para DSC.

A continuación se coge una cápsula vacía y se pesa en una báscula analítica tarando la masa medida. Una vez hecho esto se disponen fragmentos regulares del material utilizando una pinza metálica en la cápsula hasta conseguir una masa de alrededor de 5 mg.

Se pesa la cápsula y se anota la cantidad pues será un dato que utilizado por el software del calorímetro.

Se repite el procedimiento hasta conseguir 2 capsulas de cada formulación y se identifican con su formulación, número de muestra y su peso.

### Estudio de las formulaciones por Calorimetría diferencial de barrido

Una vez preparadas las muestras ya se pueden analizar. Para hacerlo se coloca la cápsula vacía como referencia en el horno junto con la cápsula a analizar. Se genera el nuevo test introduciendo la información de la muestra a modo de identificación y su peso.

En la Tabla 13 se muestran los pasos seguidos en los ensayos DSC realizados:

Tabla 13 Pasos seguidos en los ensayos DSC realizados.

Paso	Procedimiento
1	Equilibrado a 30 °C .
2	Consigna en rampa calentando a 10 °C/min hasta 200 °C (primer calentamiento).
3	Isotermo por 2 minutos a 200 °C.
4	Consigna en rampa enfriando a 10 °C/min hasta 30 °C.
5	Isotermo por 2 minutos a 30 °C
6	Consigna en rampa calentando a 10 °C/min hasta 200 °C. (Segundo calentamiento).

#### 4.1.3 Caracterización termo-mecánica.

Se pueden separar en dos grupos las pruebas a realizar, por un lado se tiene al análisis termo-mecánico dinámico DMTA. En él, se aplica un esfuerzo oscilatorio al material a la vez que se somete a un calentamiento y enfriamiento controlados. Esto permite conocer sus propiedades mecánicas y, debido a la naturaleza de los polímeros las propiedades visco-elásticas, se pueden determinar los módulos de almacenamiento y pérdida así como el ángulo de desfase  $\tan \delta$  de la respuesta del material. Por otro lado el ensayo también permite caracterizar térmicamente, pudiendo determinar las relajaciones primarias del material ( $T_g$ ), así como las secundarias. En el caso del DMTA sólo se estudian las formulaciones REX-PLA, REX-PLA/ABS, REX-PLA/ABS-6MAH y ABS excluyendo el caso intermedio con 3% de ABS-g-MAH fuera.

Por otro lado los ensayos de temperatura de reblandecimiento Vicat y temperatura de flexión bajo carga o de reblandecimiento HDT tienen un enfoque más práctico e industrial y

permiten conocer la temperatura de servicio de las formulaciones estudiadas en dos condiciones de sollicitación del material diferentes. Se realizan los ensayos Vicat y HDT a todas las formulaciones preparadas en el proyecto.

#### **Análisis mecánico térmico dinámico DMTA**

Se utiliza el equipo TA Instruments Universal Analysis 2000 DMA Q800 presente en el laboratorio de calorimetría del CCP para ensayar probetas en la geometría *single cantilever*, mostrada en la Fig. 19. Esta geometría de ensayo consiste en disponer una probeta prismática del material encastada por un extremo y fijada al actuador o *clamp* en el otro, dónde se le aplica la fuerza oscilatoria.

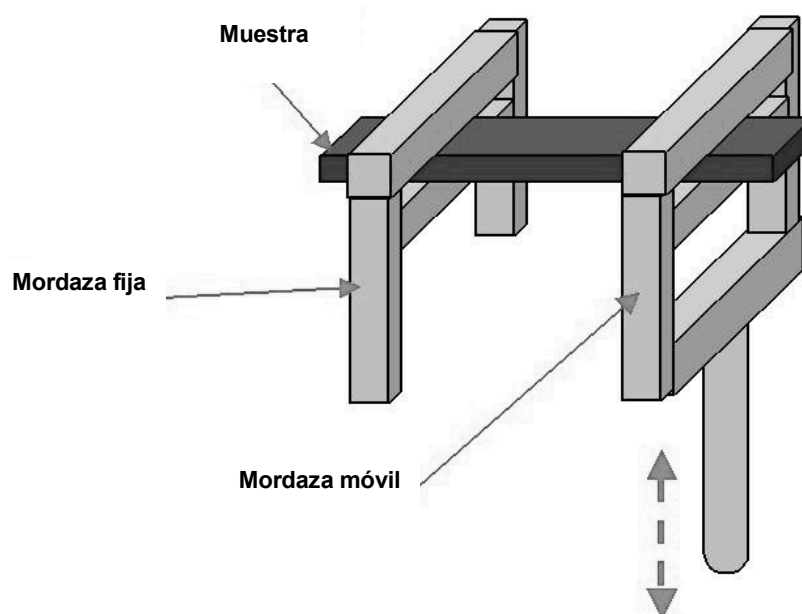


Fig. 19 Esquema de la configuración de ensayo DMTA *Single cantilever* (adaptada de la fuente: [22]).

En este tipo de ensayos es muy importante conseguir unas dimensiones de probeta lo máximo de precisas posible, pues los cálculos internos que realiza el software de los módulos de almacenamiento  $G'$  y de pérdida viscosa  $G''$  utilizan las dimensiones de las probetas elevadas a potencias de grado tres y cinco, por lo que cualquier inconsistencia en las dimensiones o error de medida se magnifican al propagarse el error en los cálculos. Por lo tanto en este caso la preparación de probetas se tiene que realizar de forma muy exhaustiva.



### Preparación de probetas para DMTA

Se preparan dos clases de probetas por cada formulación estudiada. La primera a partir de las placas tal y como se obtienen del proceso de moldeo por inyección, mientras que en el segundo caso se someten previamente las placas de REX-PLA, REX-PLA/ABS y REX-PLA/ABS-6MAH a un proceso de recristalización, manteniéndolas en 90 °C durante 20 min en una prensa de platos calientes (modelo IQAP-LAP). Al someter las placas a este proceso se consigue maximizar la cristalinidad de los materiales. En el caso del ABS es diferente: se mantienen en una estufa de circulación de aire forzado a 90 °C durante 1 hora. Este proceso no pretende cambiar la cristalinidad del ABS, ya que se trata de un polímero amorfo, se trata de un proceso de *annealing* o recocido donde se somete el polímero a temperaturas ligeramente inferiores a su  $T_g$  durante un largo tiempo. De este modo se consigue eliminar las tensiones residuales introducidas en el procesamiento y se induce la reticulación de la fase butadieno del ABS aumentando sus prestaciones.

En todos los casos se inicia el proceso marcando con rotulador indeleble un rectángulo con dimensiones nominales de 12,7 mm x 35,5 mm orientado con su eje más largo en la dirección del flujo (MD) y siempre en la zona central de cada placa para no incluir material que forme parte de la piel de la placa.

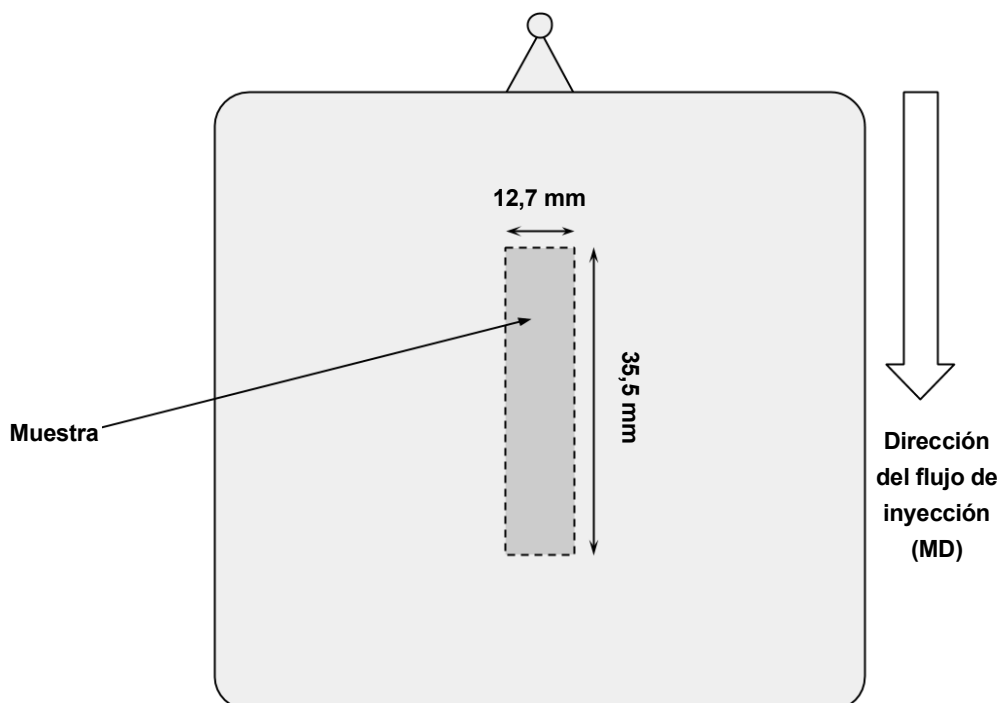


Fig. 20 Esquema de una de las placas inyectadas detallando la zona de obtención y las dimensiones de las probetas para los ensayos DMTA.

Una vez marcadas las placas se procede a cortarlas usando una sierra de cinta siempre por fuera de la línea del rectángulo marcado. Se utiliza esta sierra porque trabaja con velocidades de giro menores que la sierra radial y como consecuencia no se calienta tanto al cortar y no funde tanto el material, permitiendo la obtención de cortes más rectos y precisos. Una vez cortadas las probetas se identifican con su formulación y su número de probeta. A continuación se lijan hasta rebajar cada arista hasta la línea marcada con rotulador y dejar cada lado totalmente liso y recto.

Una vez lijadas todas las probetas, se miden. La longitud no es una dimensión característica. Es la distancia entre el soporte y la mordaza o *clamp* la que nos referiremos como *span*, que es una dimensión fija, la que afecta a los cálculos, dado que el material que queda fuera del soporte y de la mordaza no trabaja mecánicamente. Así pues sólo hay que determinar el grosor y el ancho real de cada probeta.

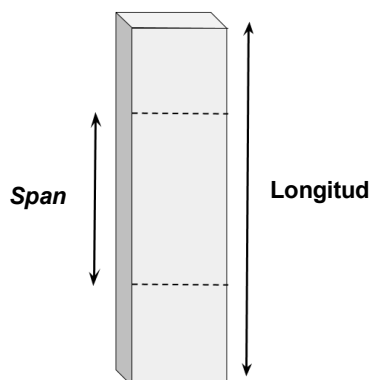


Fig. 21 Esquema de las probetas para DMTA con las dimensiones de longitud i distancia entre apoyos (*span*) marcadas.

Para tener unas medidas lo mas precisas posible se toman siempre las medidas por triplicado y se tratan los datos estadísticamente, calculando la media aritmética y la desviación estándar, para poder hacer el tratamiento de los datos con cifras significativas.

Tanto las medidas de grosor como de ancho, se toman siempre de la parte central de cada probeta, la que se podría nombrar como zona dentro del *span* del equipo de cada una de ellas. Así se obtienen las medidas de la parte que realmente se ensaya.

El grosor se mide mediante un tornillo micrométrico y el ancho mediante un pie de rey, con la pieza ya montada para asegurar que la probeta se encuentre totalmente en horizontal.

#### *Ensayo de las probetas por DMTA*

Una vez preparadas las probetas se procede a ensayarlas. Para hacerlo se fija el mismo protocolo para todas, como se puede observar en la Tabla 14.

Tabla 14 Condiciones de ensayo para DMTA.

Parámetro de ensayo	Valor
Frecuencia de ensayo	1 Hz
<i>Span</i>	17,5 mm
Velocidad de calentamiento	2 °C/ min
Geometría	Empotrado simple (Single cantilever)

Por cada probeta se genera un archivo de test diferente introduciendo la formulación y el número de probeta como identificación, se monta la probeta en el *clamp*, se enciende el sistema de refrigeración y se realiza el ensayo.

#### **VICAT**

Como ya se ha explicado anteriormente la temperatura de reblandecimiento VICAT es una temperatura de servicio, que aporta información de hasta que temperatura un material es funcional.

En el caso del VICAT el criterio que se sigue para determinar esta temperatura consiste en aplicar un peso determinado con una aguja o penetrador a una muestra de material y ver a qué temperatura la aguja ha penetrado 1 mm dentro del material. Los ensayos se realizan siguiendo la norma ISO 306.

#### *Preparación de probetas*

Las placas inyectadas tienen 3 mm de grosor nominal que es el mínimo marcado por dicha norma para poder realizar los ensayos sin tener que apilar más de una muestra. Por lo tanto

en nuestro caso se pueden utilizar cortes de un mínimo de 10 mm x 10 mm de las placas inyectadas de cada formulación.

Se decide que las probetas sean piezas cuadrangulares de sección de 20 mm de lado para tener mayor estabilidad y más cantidad de zona lejos de los cortes. Una vez cortadas se liján eliminando cualquier rebaba que pudiera hacer que las caras de las probetas no fueran totalmente planas.

En la Fig. 22 se pueden observar las dimensiones de las probetas así como cuales son las 5 zonas diferentes de cada placa estudiada (marcadas en gris oscuro) y su código.

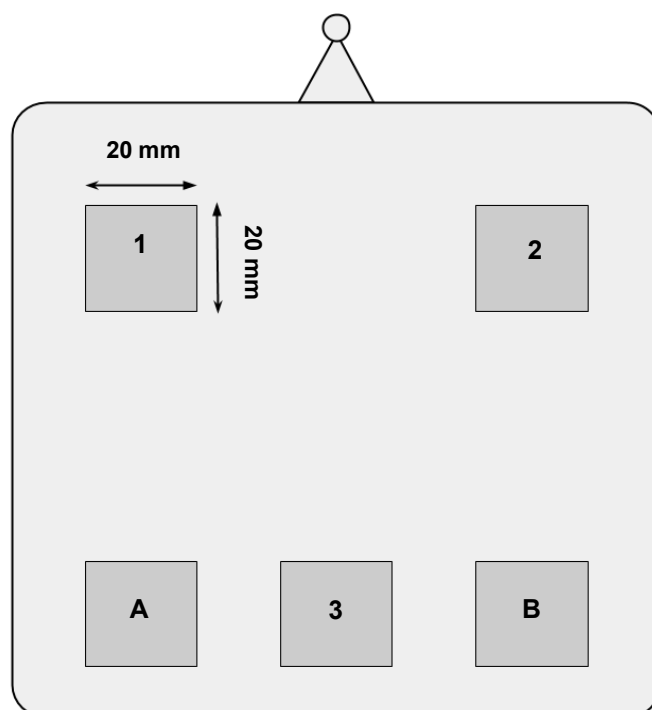


Fig. 22 Esquema de las placas inyectadas con el detalle de las probetas y la referencia de cada zona para ensayo VICAT.

### *Ensayo de las probetas por VICAT*

Se ensayan las probetas en un equipo específico para ensayos VICAT/HDT de 5 estaciones aplicando una carga de 10 N (método de ensayo A según la norma mencionada) y dos velocidades de calentamiento 50 °C/h y 120 °C/h lo que en la norma se denomina como ensayos A50 y A120.

Al variar la velocidad de calentamiento se quiere descartar el efecto de la cristalización en frío del PLA que puede interferir en el resultado del ensayo.

Antes de empezar los ensayos es preciso calcular la masa necesaria que hay que poner en cada estación para aplicar 10 N de carga, teniendo en cuenta el propio peso del soporte del penetrador en el cálculo.

En la figura Tabla 23 se muestra el esquema de una de las estaciones de servicio del equipo, usado tanto para VICAT como para HDT.

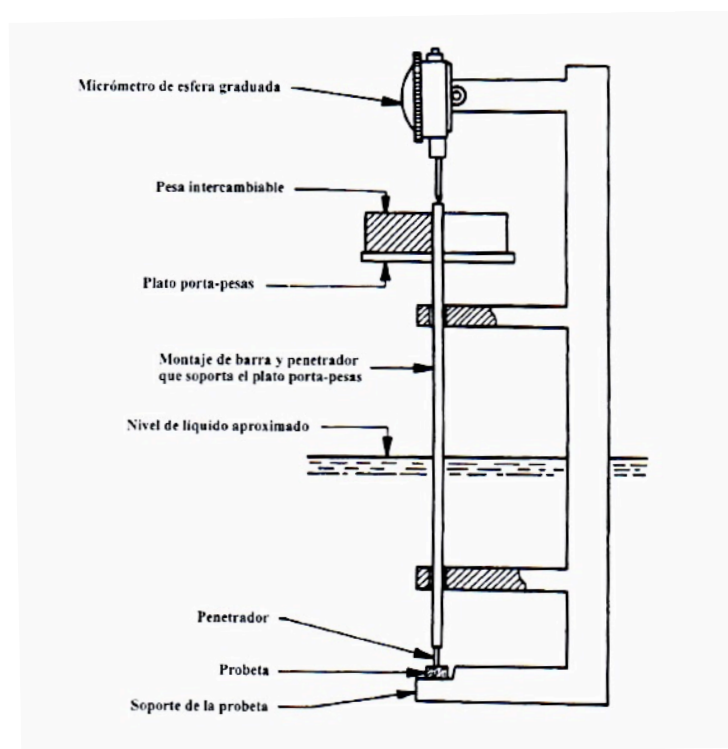


Fig. 23 Esquema estación equipo VICAT/HDT con detalle de los componentes [23].

El procedimiento de ensayo se detalla en la Tabla 15.

Tabla 15. Procedimiento de ensayo VICAT

Paso	Procedimiento
1	Montar los penetradores en cada estación.
2	Poner las pesas que correspondan en cada estación.

## Paso Procedimiento

---

- 3 Poner cada muestra en el medio de la punta del penetrador.
- 4 Marcar el punto cero de los micrómetros.
- 5 Sumergir las estaciones en el baño de silicona.
- 6 Volver a tarar los micrómetros a cero.
- 7 Al cabo de unos minutos, cuando la temperatura se haya uniformizado, marcar el valor de la deflexión a aplicar en los micrómetros.
- 8 Seleccionar la velocidad de calentamiento: 50 °C/h o 120 °C/h y arrancar el ensayo.

Los datos de la temperatura a que la punta del penetrador ha entrado 1 mm dentro de la probeta de cada estación queda registradas en la pantalla del equipo. Se apunta cada temperatura y se tratan los datos estadísticamente.

### HDT

Del mismo modo que en el caso de la temperatura VICAT en el HDT también se determina una temperatura de servicio. En este caso las condiciones de determinación consisten en la aplicación de una carga determinada en una probeta del material estudiado en configuración de ensayo de flexión por tres puntos. Se registra la temperatura en que se produce una cierta deflexión (flecha) en la probeta.

Los ensayos se realizan siguiendo la norma ISO 75 excepto en las dimensiones de la probeta y las consecuencias que el cambio de geometría supone.

Se escoge el método A que supone la aplicación una tensión de 1,8 MPa y la geometría plana de ensayo, ya que es más estable y hay menos riesgo de que la probeta se mueva e invalide el ensayo.

### *Preparación de probetas para HDT*

Como se ha comentado anteriormente la geometría adoptada está fuera de norma. Es una decisión que se tomó por no tener alternativa, pues las medidas que sugiere la norma son incompatibles con las medidas de las placas inyectadas.

Se decide preparar probetas prismáticas de 10 mm de ancho, 100 mm de largo y 3 mm de grosor de cada formulación a partir de las placas inyectadas. Para hacerlo se utiliza la sierra de disco eléctrica cortándolas siempre en dirección MD y de la zona central de las placas, para aprovechar al máximo las placas se obtienen 2 probetas por placa tal y como se muestra en la Fig. 24.

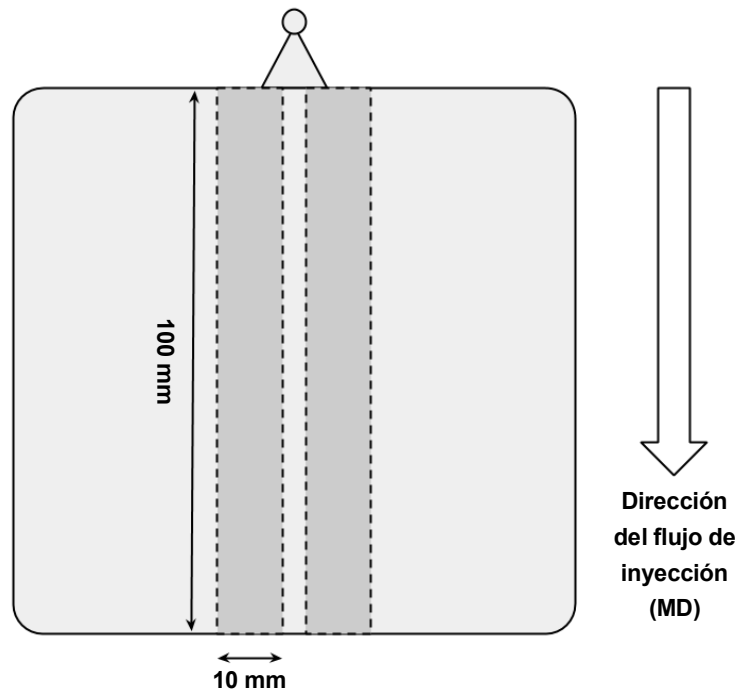


Fig. 24 Esquema de las placas inyectadas con el detalle de las probetas para ensayo HDT.

#### *Ensayo de las probetas por HDT*

Se ensayan las probetas en el mismo equipo que el utilizado en los ensayos de VICAT, usándolo con los soportes en configuración HDT para norma ISO.

Se utiliza el método A de ensayo conforme a la ISO 75: esfuerzo superficial nominal de 1,8 MPa y velocidad de calentamiento de 120 °C/h.

Antes de empezar los ensayos es necesario hacer dos cálculos previos: determinar el valor de flecha a aplicar a las probetas que marca la temperatura de deflexión HDT, y por otro lado, calcular la masa necesaria que hay que poner en cada estación para que la tensión superficial en cada probeta sea de 1,8 MPa, teniendo en cuenta el propio peso del soporte del penetrador y las dimensiones reales de la probeta en el cálculo.

La flecha se encuentra extrapolando la relación de valores de flecha y grosor de las probetas dada en la ISO 75. De este modo se fija una flecha de 0,44 mm para todos los ensayos.

El cálculo de la masa es más costoso, debido a que para conseguir precisión en el cálculo hay que trabajar con las dimensiones reales en vez de las nominales.

Por lo tanto, se miden el espesor con un tornillo micrométrico y el ancho con un pie de rey tomando 3 medidas por dimensión y sacando la desviación típica y la media aritmética de los valores. La longitud no se mide ya que es la distancia entre soportes la que marca la longitud real de la parte de la pieza que trabaja en el ensayo.

Una vez se tienen las dimensiones reales de cada probeta a ensayar se usa la ecuación de la fuerza en función del esfuerzo flexión en un ensayo de flexión a tres puntos. A partir de la fuerza y teniendo en cuenta el peso de la varilla del equipo que soporta el actuador de la fuerza se encuentra la masa de las pesas que hay que poner en cada caso.

$$F = \frac{2\sigma \cdot b \cdot h^2}{3L}$$

$$Mw = \frac{F}{g} - mr$$

Ec. 1 Ecuaciones para la determinación de las pesas a colocar para la realización de ensayos HDT según ISO 75.

$\sigma = 1,8$  MPa, tensión superficial.

$mr = 134$  g, peso de la varilla del equipo

$b$  es la anchura real de la probeta en mm.

$Mw$  es la masa de las pesas que hay que poner en cada caso (kg).

$h$  es el espesor real de la probeta en mm.

$F$  es la fuerza aplicada en el ensayo a las probetas (N).

$L$  es la distancia entre soportes en mm.

$g = 9,81$  m/s<sup>2</sup>, gravedad.

El valor de la masa a poner en cada caso se redondea a la unidad en gramos, pues es la mínima fracción de masa de la que se dispone de pesa.

El procedimiento de ensayo es el mismo que en el ensayo VICAT sólo que cambiando los penetradores por cilindros que aplican la carga. A diferencia de en el VICAT, ahora habrá que poner la masa específica calculada para cada probeta antes de ensayar.

Los datos de la temperatura HDT quedan registrados en la pantalla del equipo. Se tratan obteniendo la media aritmética y la desviación típica.



#### 4.1.4 Caracterización mecánica

##### Flexión por tres puntos

Las propiedades mecánicas de las formulaciones inyectadas se determinan mediante ensayos de flexión a tres puntos según marca la norma ISO 178 en una máquina de ensayos universal Galdabini modelo SUN 2500 ®.

##### *Preparación de probetas para flexión*

Se preparan probetas de cada formulación a partir de las placas inyectadas cortando mediante la sierra de disco piezas prismáticas de sección rectangular de 25 mm de ancho, 60 mm de largo, y del espesor nominal de las placas 3 mm.

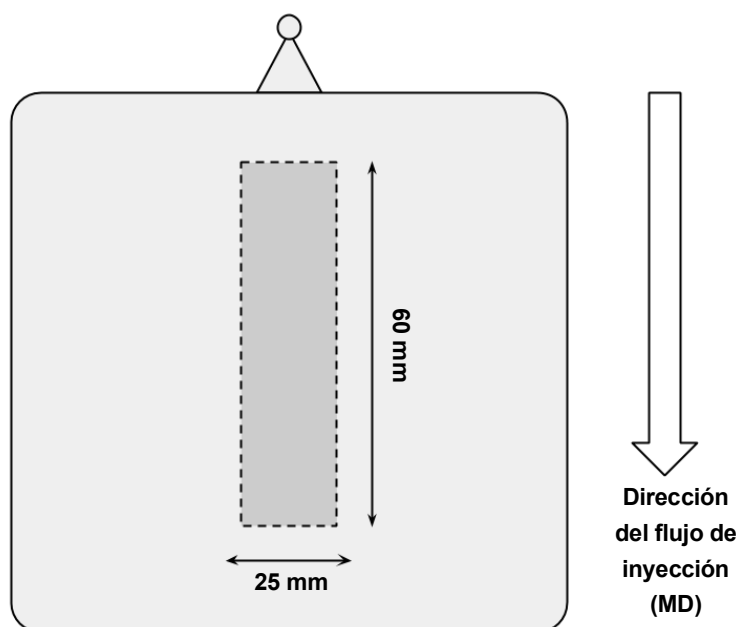


Fig. 25 Esquema de las placas inyectadas con el detalle de las probetas para los ensayos de flexión a tres puntos.

Se cortan todas las probetas de la zona central de las placas en la dirección del flujo de inyección (MD).

##### *Ensayo de las probetas por flexión a tres puntos*

Una vez se han preparado las probetas se miden para determinar su ancho y grosor real según marca la norma ISO 178.

En la Fig. 26 se muestra el montaje realizado en los ensayos.

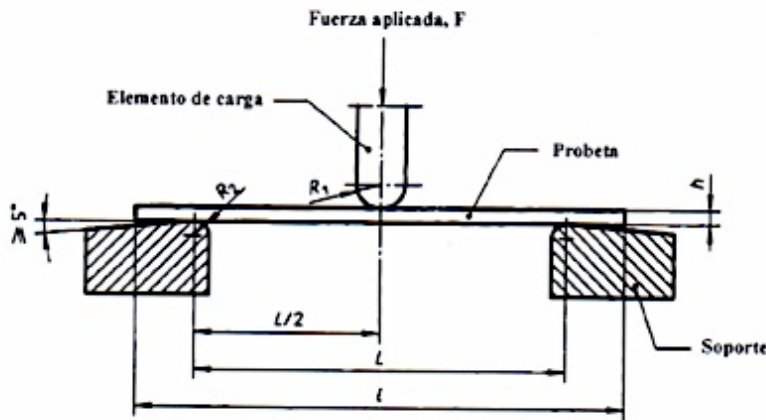


Fig. 26 Esquema del montaje para ensayar las probetas por flexión a tres puntos [24].

La separación entre soportes o *span* con el que se realiza el ensayo se calcula mediante la ecuación:

$$L = (16 \pm 1)\bar{h}$$

Ec. 2 Ecuación del cálculo de la separación entre soportes en función del espesor de la probeta en un ensayo a flexión según norma ISO 178.

En la que  $L$  es la distancia entre soportes y  $\bar{h}$  es el espesor medio de la zona central de cada probeta.

Debido a que todos los espesores están comprendidos dentro de rango de 3 mm, todos los ensayos se realizan con una distancia  $L$  de 48 mm.

La velocidad de ensayos se determina también acorde con la norma en 1 mm/min.

La norma marca el punto final de cada ensayo según el comportamiento del material ensayado. En la Fig. 27 se muestran las curvas de los comportamientos más comunes de los materiales en un ensayo a flexión.

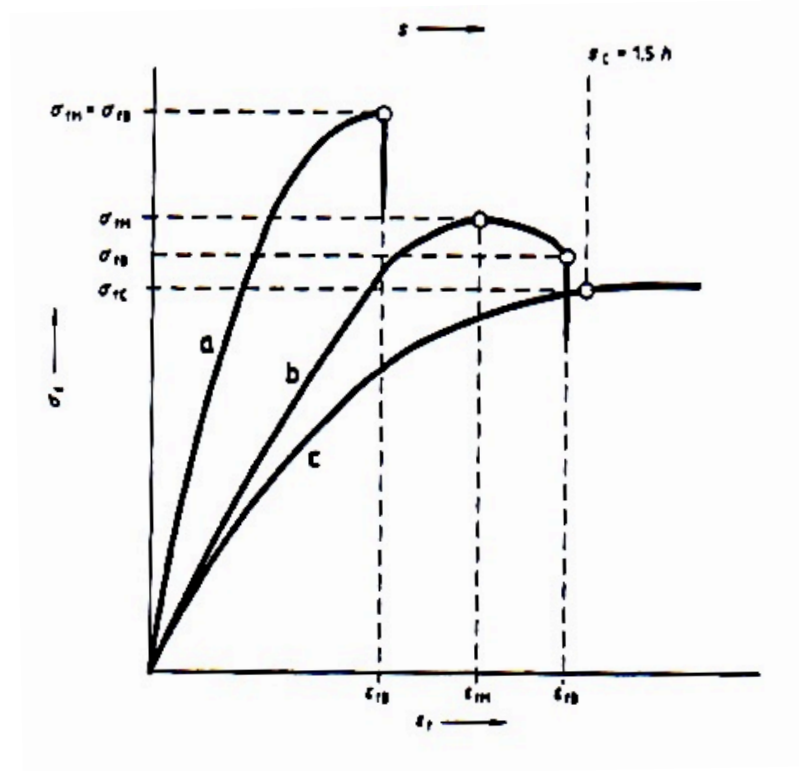


Fig. 27 Gráfico de las curvas tensión-deformación obtenidas por flexión más comunes [24]

El ensayo se realiza hasta alcanzar una flecha convencional  $s_c$  igual a 1,5 veces el grosor de la probeta, valor al partir del cual no se puede asegurar que no haya resbalamiento en la aplicación de la fuerza caso c de la Fig. 27. En el caso que las probetas rompan antes de llegar al valor de  $s_c$  para el ensayo en el instante de rotura (casos a y b de la Fig. 27). El grosor nominal de todas las probetas es de 3 mm por lo que de  $s_c = 4,5$  mm en todos los ensayos. Una vez determinados todos los parámetros se realizan los ensayos usando una célula de carga de 5 kN.

## 5 Resultados y discusión

En este apartado se recogen los resultados de todos los procesos realizados en el transcurso del proyecto. Tanto los de los procesos de transformación de los materiales y como los de los ensayos realizados.

### 5.1 Dosificador

En el apartado 4.2.1 se justifica la necesidad de diseñar un dispositivo que permita una correcta dosificación del agente extensor de cadena en el proceso de extrusión reactiva. En dicho apartado también se muestra el diseño realizado, sus planos, el proceso de fabricación escogido y el resultado final obtenido.

Las piezas se imprimieron en la *Fundació CIM* en Barcelona mediante *SLS* (sinterizado selectivo por láser) usando poliamida como material. Se escogió este método frente al modelado por deposición fundida (MDF) mediante impresoras *RepRap* por su mejor precisión. Se utilizó poliamida dado que la pieza tiene que soportar altas temperaturas superiores a los 80 °C al estar muy cerca del material fundido en la extrusora. Además, para evitar que rugosidades internas de la pieza pudieran entorpecer el avance del polvo de Joncryl se aplicó un pulido de espejo en todo el interior de la primera pieza. Para hacerlo se imprimió la pieza entera, se partió longitudinalmente en partes iguales y se le aplicó un barniz con un acabado totalmente liso. Las dos mitades se pegaron mediante adhesivo instantáneo y bridas de plástico volviendo a obtener una pieza en T.

En las Fig. 28 y Fig. 29 se presenta la pieza obtenida y el montaje definitivo del sistema.

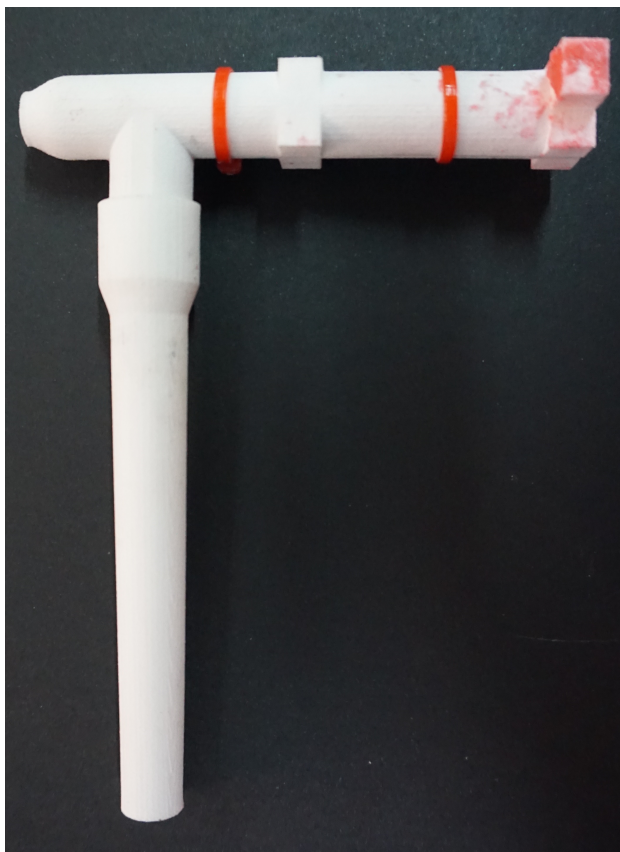


Fig. 28 Imagen del nuevo conducto de dosificación fabricado.

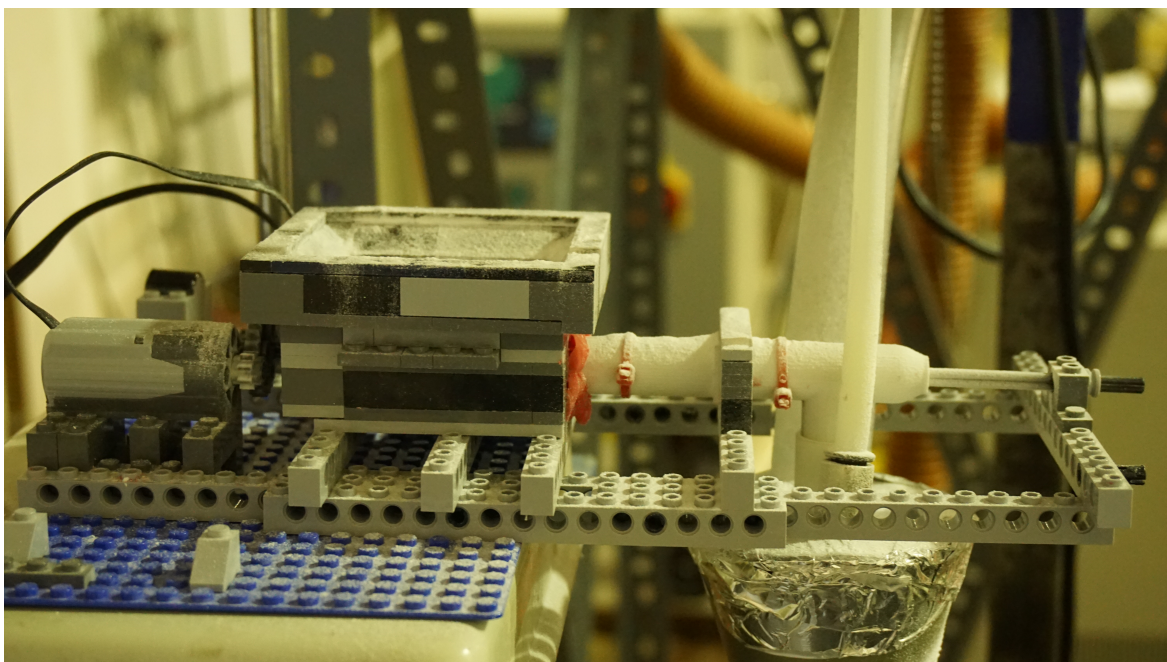


Fig. 29 Imagen del montaje definitivo del nuevo sistema de dosificación de Joncryl.

## 5.2 Materiales obtenidos

En este apartado se comenta el resultado de la preparación del REX-PLA por extrusión reactiva y de las mezclas REX-PLA/ABS y la inyección de las placas obtenidas según los procedimientos explicados anteriormente en el apartado 2 *Materiales y procedimientos experimentales*.

El primero de los procesos de transformación realizados es la preparación del REX-PLA. La masa total producida resulta ser de 38,2 kg, la diferencia entre producción real y objetivo es pequeña, se atribuye a las pérdidas por estabilización de la línea y a las pérdidas debidas al material de transición, entre el PLA extruido antes de la dosificación de Joncryl y el REX-PLA con la cantidad de aditivo nominal.

Del total de REX-PLA obtenido se destina aproximadamente la mitad (19 kg) a acabar obteniendo unos 5 kg de cada mezcla REX-PLA/ABS y 5 kg más de REX-PLA con un tiempo de residencia equivalente a dos pasadas por la extrusora.

En la Tabla 16 se muestra el resumen del número de placas satisfactorias obtenidas por cada material. Se entiende como placa satisfactoria aquella que no presenta defectos de inyección ni está contaminada por materiales ajenos a su formulación.

Tabla 16 Tabla resumen del número de placas obtenidas por cada formulación.

Formulación	Placas
REX-PLA	19
ABS	58
REX-PLA/ABS	56
REX-PLA/ABS-3MAH	54
REX-PLA/ABS-6MAH	57

Las complicaciones encontradas en la inyección de la formulación REX-PLA imposibilitan el cumplimiento del objetivo de obtener 50 placas de cada material.

## 5.3 Ensayos y caracterización

En este apartado se tratan tanto el estudio preliminar de las formulaciones hecho en el mezclador Brabender (apartado 4.2.1) como los resultados de los distintos estudios de caracterización a los que se ha sometido a los distintos materiales (apartado 4.2.1).

### 5.3.1 Resultados Brabender

El estudio en mezclador interno Brabender proporciona información sobre el comportamiento de los materiales extrapolable a las condiciones dadas en la producción de las mezclas en la extrusora de doble husillo. Por ello, se utiliza el estudio a modo de prospección inicial de las composiciones de las mezclas. La primera tanda de ensayos en la que se compara la estabilidad térmica y a cizalla de las formulaciones REX-PLA, ABS, REX-PLA/ABS, REX-PLA/ABS-1,5MAH Y REX-PLA/ABS-3MAH proporciona los datos de la temperatura y el *torque* o par resistivo de giro instantáneo para cada formulación.

La temperatura instantánea medida por el equipo permite obtener información de la reactividad de los materiales ensayados y del calentamiento por fricción que se produce por la aplicación de los esfuerzos de cizalla. Este calentamiento junto con la medida del par resistivo de giro de los husillos del mezclador, permite conocer de forma indirecta la viscosidad de los materiales ensayados. A partir de estos datos se obtiene la Fig. 30. Que permite realizar distintas observaciones relevantes:

La primera es que el REX-PLA presenta buena estabilidad tanto térmica como a la cizalla. El hecho que las curvas de temperatura y par se mantengan constantes sugiere que el material en las condiciones de ensayo se encuentra en una situación donde los procesos de degradación que sufre el PLA y las reacciones que introduce el Joncryl como agente extensor de cadena están en equilibrio.

La segunda es que las mezclas presentan una viscosidad diferente a la esperada. Hay que tener en cuenta que de forma general las mezclas (REX-PLA/ABS, REX-PLA/ABS-1,5MAH, REX-PLA/ABS-3MAH) están compuestas por un 70 % en masa de REX-PLA y un 30 % de ABS. Como se puede observar en el gráfico, el REX-PLA es un material considerablemente más viscoso que el grado de ABS estudiado y aun así las curvas de par de las mezclas se sitúan por debajo no sólo del REX-PLA cómo cabría esperar, si no por debajo de la del ABS. Este comportamiento no puede justificarse sin ampliar el estudio de las mezclas. No obstante una posible hipótesis sobre el motivo de este comportamiento es que la fase ABS ejerza de plastificante como consecuencia de que las fases REX-PLA y ABS no estén suficientemente compatibilizadas.

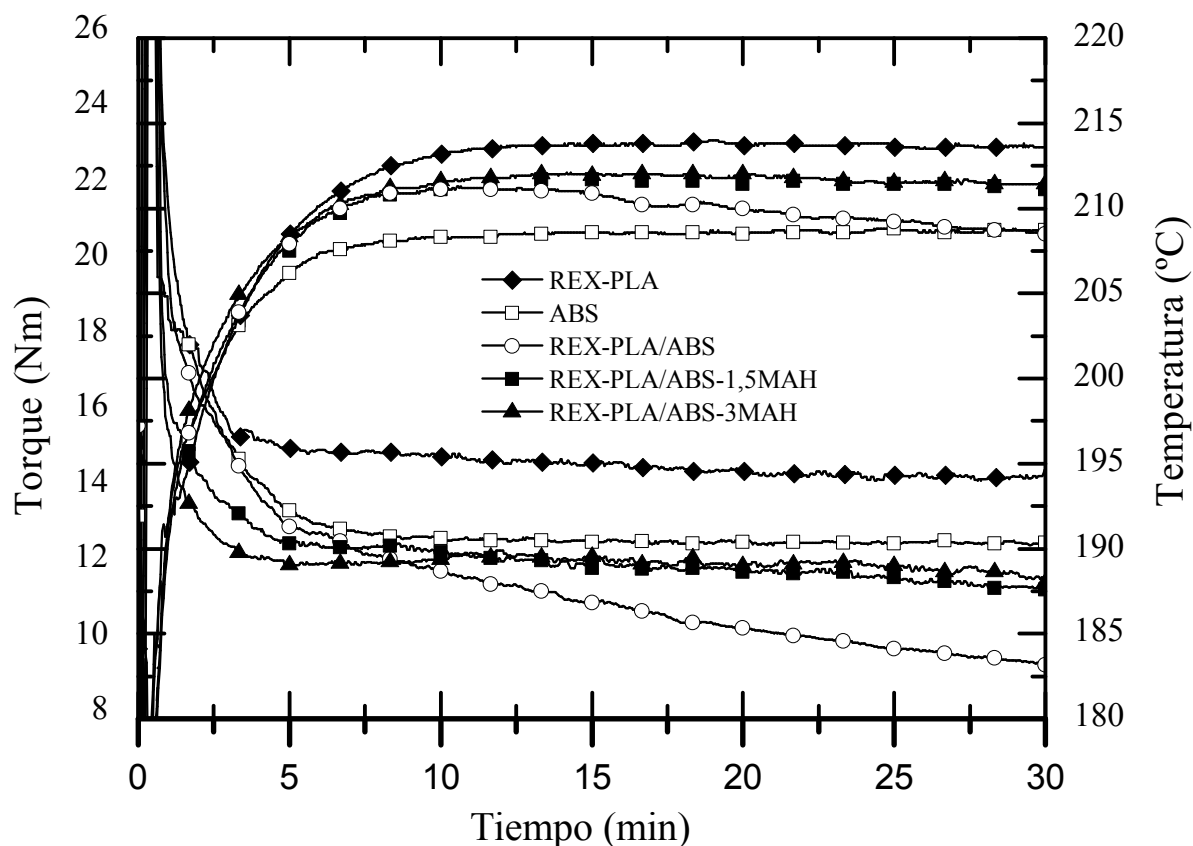


Fig. 30 Gráfico de los ensayos de estabilidad térmica y a la cizalla de la primera serie de formulaciones realizados en el mezclador interno.

Por último se analiza el comportamiento de las 3 mezclas que se puede diferenciar claramente en función de si llevan fase compatibilizadora ABS-g-MAH o no lo hacen. Las formulaciones REX-PLA/ABS-1,5MAH y REX-PLA/ABS-3MAH presentan un comportamiento muy parecido. Se observa un *torque* y una temperatura muy constantes en los dos casos que indican que las formulaciones presentan buena estabilidad. En cambio la formulación REX-PLA/ABS presenta el peor comportamiento de todos, observándose una caída monótona del torque durante el ensayo que sugiere una mala compatibilización de las fases y una posible degradación de la fase REX-PLA. Una hipótesis que podría explicar que la degradación de la fase REX-PLA sea más acusada en esta mezcla que en el resto podría ser que las reacciones de polimerización y ramificación de las cadenas de PLA no pueden producirse al mismo nivel a causa de la morfología de la mezcla en la que la fase ABS interferiría físicamente aislando las cadenas de PLA. Esto manifiesta en primer lugar que el ABS-g-MAH está teniendo un efecto positivo por lo respecta a la estabilidad de las mezclas, pero que, por otro lado, la cantidad usada en las dos mezclas que lo llevan no es suficientemente distinta para observar diferencias de comportamiento en el ensayo. Por



tanto se decide descartar la formulación con un 1,5% en masa de ABS-g-MAH substituyéndola por la formulación REX-PLA/ABS-6MAH en la que se sube el porcentaje de ABS-g-MAH hasta un 20% de la fase ABS de la mezcla.

La Fig. 31 muestra la comparativa de las formulaciones ensayadas con la sustitución ya realizada.

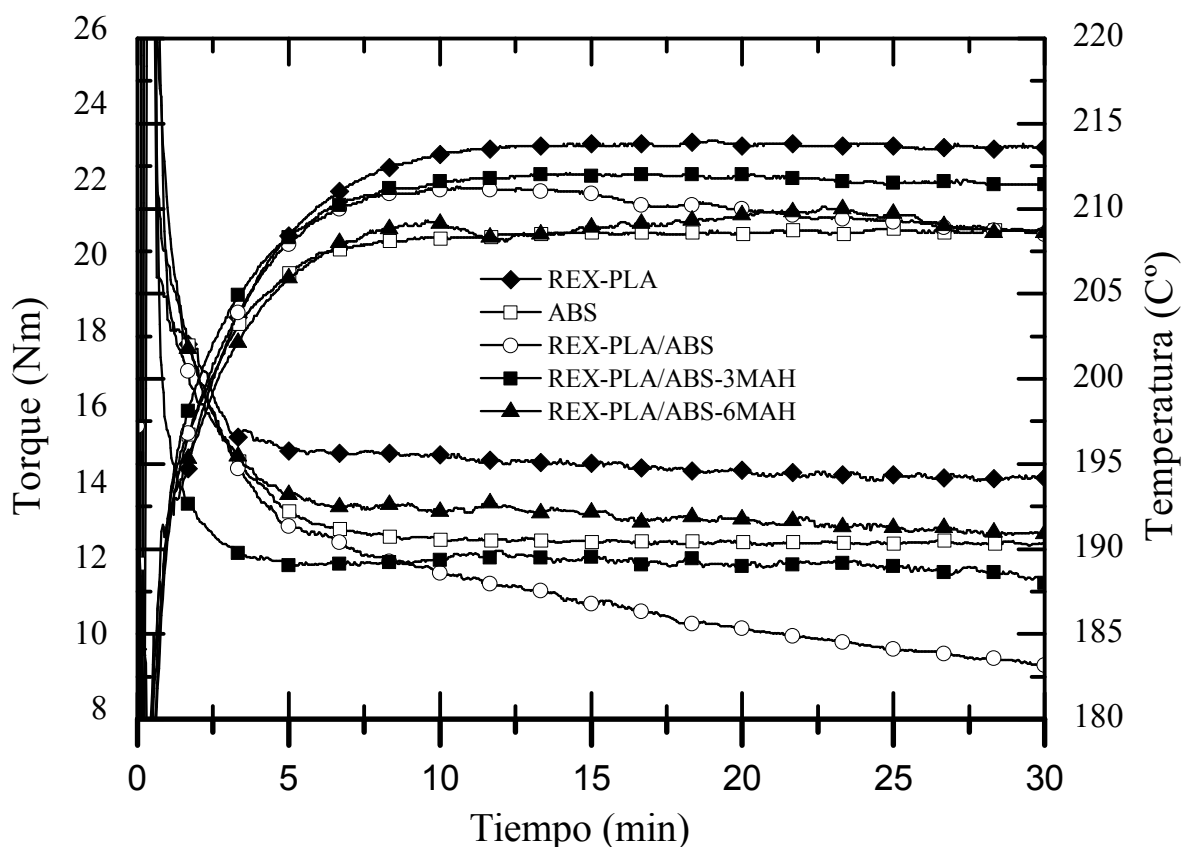


Fig. 31 Gráfico comparativo de los ensayos de la segunda serie de ensayos de formulaciones a estabilidad térmica y a la cizalla hechos en el mezclador interno.

En este caso es interesante observar el comportamiento de la nueva formulación, REX-PLA/ABS-6MAH. A diferencia del resto de mezclas, en este caso la curva de torque queda entre la del REX-PLA y la del ABS como cabría esperar. Esto indica que en este caso sí que se ha conseguido modificar la viscosidad del material al aumentar el porcentaje de fase compatibilizante en la mezcla.

La curva de temperatura de la mezcla REX-PLA/ABS-6MAH está en valores mucho más cercanos al ABS que no al REX-PLA. Esto puede ser fruto de la interacción entre el ácido

anhídrido maleico y el Joncryl que podría provocar la reducción de la reactividad de la fase REX-PLA en la mezcla aunque no se observen signos de una degradación mayor en su curva de torque. En cualquier caso habría que estudiar el caso más profundamente para obtener conclusiones contrastadas

Aunque con este ensayo no se pueda justificar el comportamiento de los distintos materiales estudiados, sí que permite obtener una idea general de cual es su comportamiento en las condiciones de procesamiento elegidas para su producción, objetivo principal del estudio. De este modo se prevé que en el procesamiento en planta piloto tanto el REX-PLA como las mezclas con porcentaje de ABS-g-MAH van a presentar un comportamiento estable, mientras que la formulación REX-PLA/ABS tiende a mostrar más problemas de degradación.

### 5.3.2 Morfología de las muestras

Una vez realizado el proceso de caracterización de la morfología de las muestras de acuerdo con el apartado 4.1.1 se procede a presentar los resultados obtenidos. Aunque se analizan todas las muestras en el microscopio electrónico de barrido, se han seleccionado las más interesantes del total de resultados obtenidos. En la Fig. 32 se muestra un esquema con la leyenda de las muestras seleccionadas y su correspondencia con la nomenclatura establecida (ver Tabla 12 del apartado 4.1.1) y su posición en las placas inyectadas.

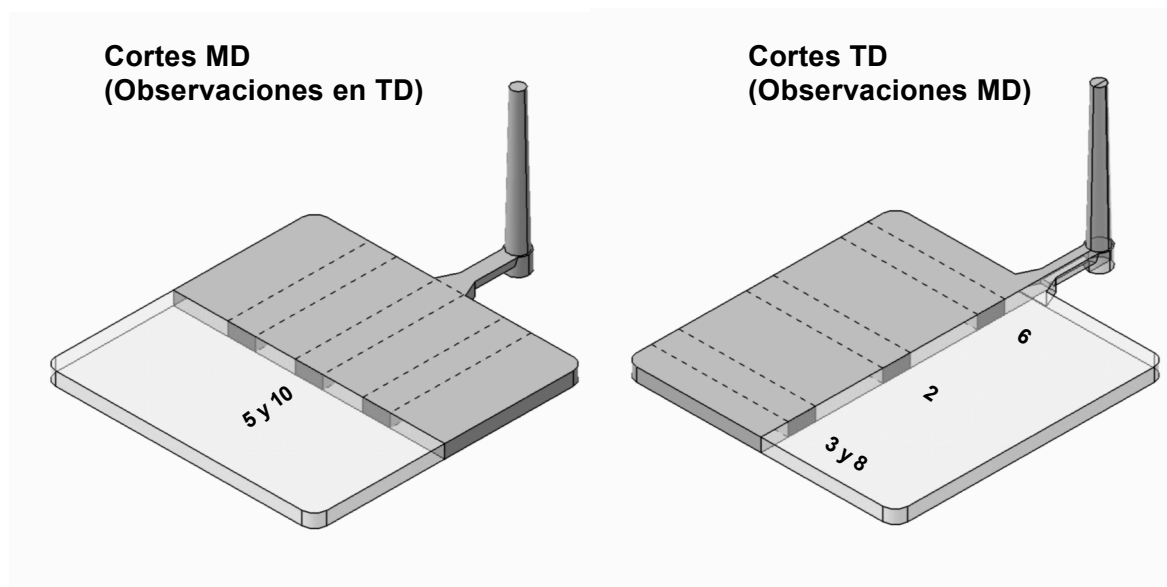


Fig. 32 Esquema de las placas inyectadas con el detalle de las muestras seleccionadas para mostrar los resultados.

En primer lugar se estudia la morfología de la zona central de las placas de REX-PLA/ABS-6MAH y REX-PLA/ABS. Se observan muestras de cada formulación con las superficies de estudio dispuestas en la dirección del flujo de inyección (MD) y en la perpendicular a este (TD), todas de la zona central de las placas. En la Fig. 33 se muestra más claramente cual es la zona observada en cada muestra de acuerdo con la nomenclatura establecida (ver Tabla 12 del apartado 4.1.1).

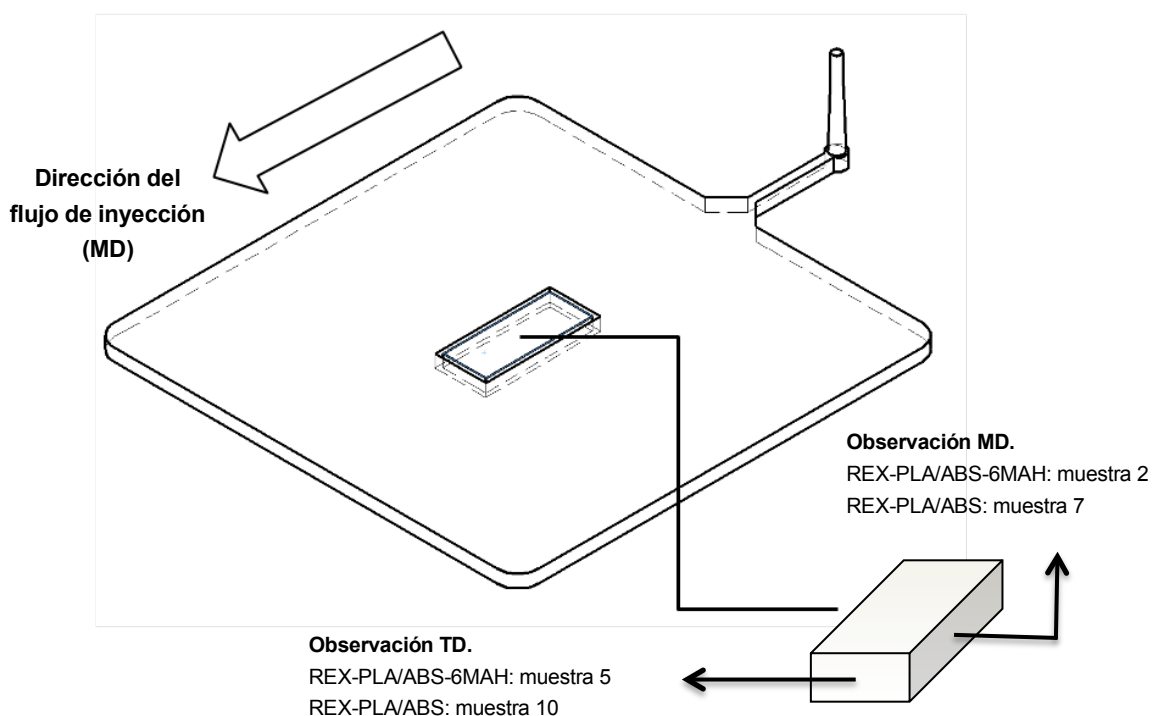


Fig. 33 Esquema de una placa inyectada con el detalle de las zonas observadas por SEM y su correspondencia con las muestras de cada material.

- REX-PLA/ABS:

La Fig. 34 mostrada a continuación corresponde a la imagen obtenida a 1500 aumentos de la muestra 10 (observación TD) sin metalizar.

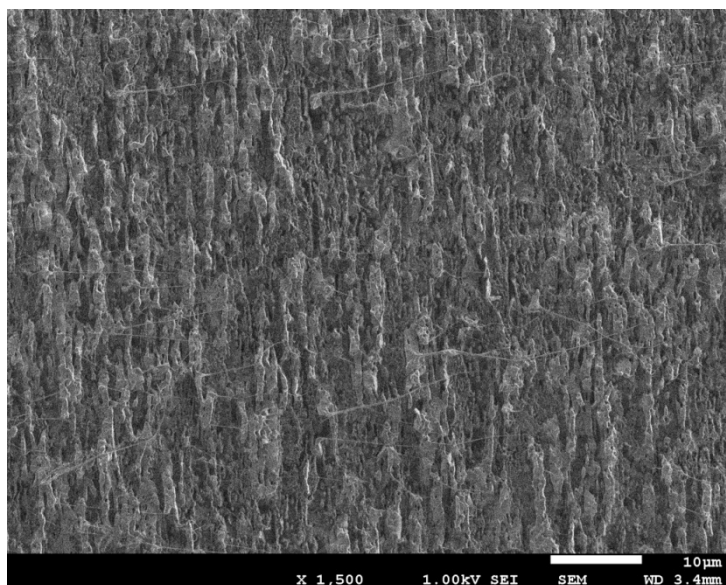


Fig. 34 Imagen de la vista a 1500 aumentos de la muestra 10 sin metalizar.

La Fig. 35 es la imagen obtenida a 1500 aumentos de la muestra 7 (observación MD) también sin recubrir.

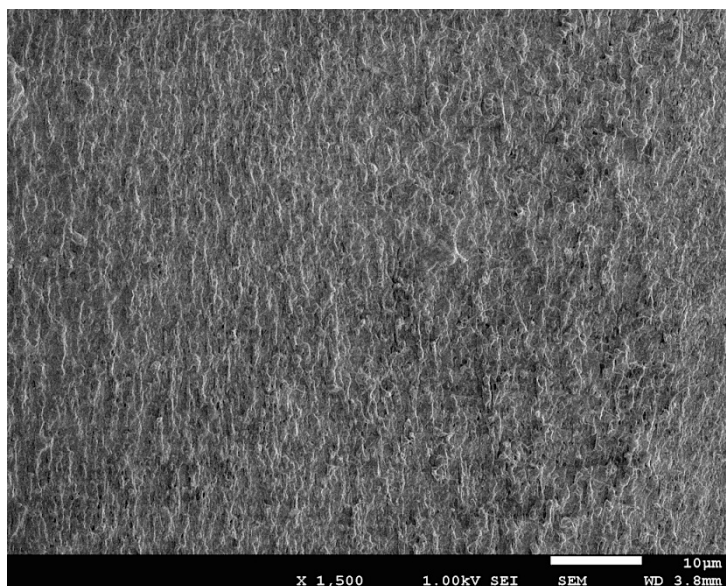


Fig. 35 Imagen de la vista a 1500 aumentos de la muestra 7 sin metalizar.

- REX-PLA/ABS-6MAH

La Fig. 36 corresponde a la imagen de la muestra 5 (observación TD) obtenida a 1500 aumentos de la muestra sin metalizar.

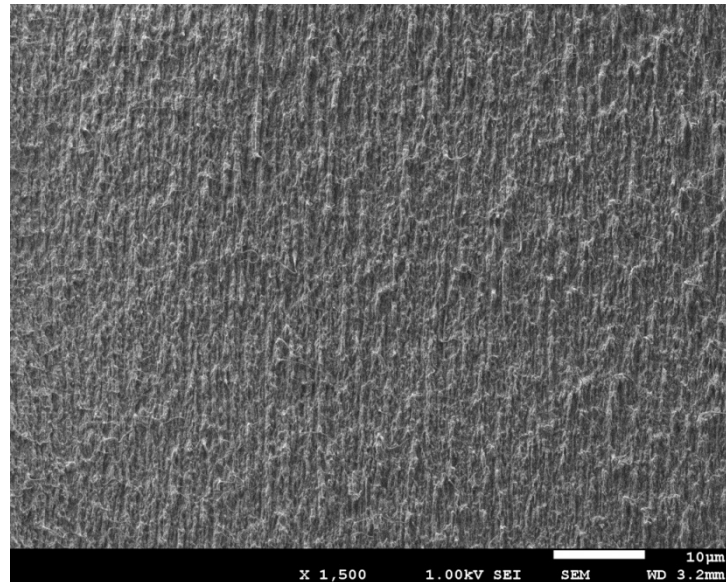


Fig. 36 Imagen de la vista a 1500 aumentos de la muestra 5 sin metalizar.

La Fig. 37 a continuación muestra la vista a 1500 aumentos de la muestra 2 sin metalizar (observación MD).

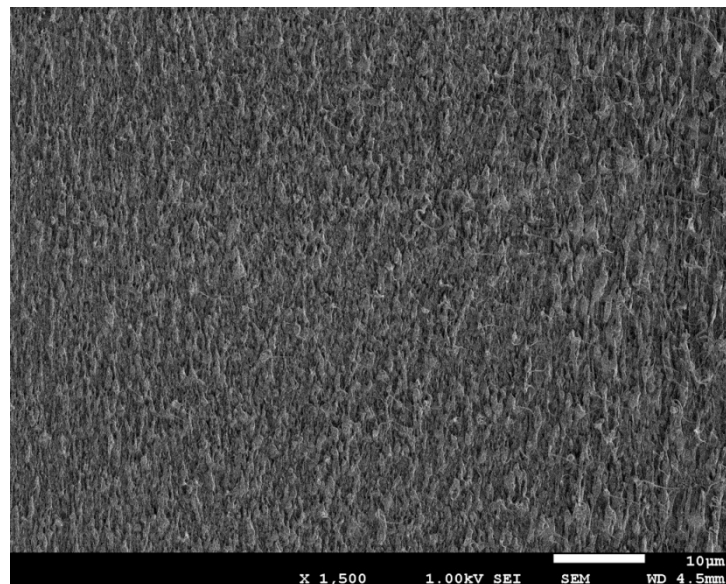


Fig. 37 Imagen de la vista a 1500 aumentos de la muestra 2 sin metalizar.

El primero de los factores interesantes a valorar es el efecto de la adición del ABS-g-MAH en la morfología de las placas. En las imágenes mostradas de la formulación REX-PLA/ABS (Fig. 34, Fig. 35) y REX-PLA/ABS-6MAH (Fig. 36, Fig. 37) se observan estructuras que a rasgos generales tienen la misma forma y disposición. Por lo contrario, se aprecia una disminución apreciable del tamaño de la fase discreta (no continua) en las muestras REX-PLA/ABS-6MAH. Este fenómeno se atribuye a un efecto emulsionante del componente ABS-g-MAH.

De forma general, observando todas las imágenes, se puede decir que en la zona central de la placa la morfología generada es laminar o estratificada con el eje mayor orientado en dirección transversal al flujo. Esta orientación puede ser atribuida al propio patrón de flujo fuente que se genera en el molde empleado, ante todo por el tipo de entrada (abanico) que éste presenta. En el centro del flujo, el material está sometido a una componente elongacional. En la Fig. 38 se representa esquemáticamente la estructura de “placas” o estratos observada, orientándola en la muestra y respecto el flujo de inyección.

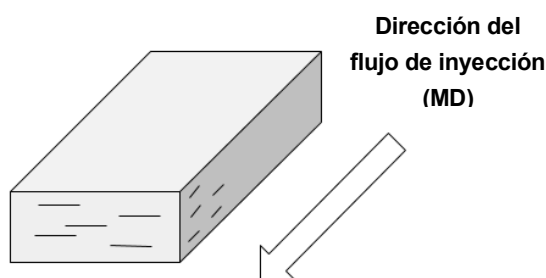


Fig. 38 Esquema representativo de la morfología que se da en el centro de las placas inyectadas.

Debido a que se detectó que las condiciones de recubrimiento empleadas promovían una modificación de la superficie similar al que haría un ataque químico o *etching*, la mayoría de las observaciones se realizaron en muestras sin recubrir. Para minimizar la alteración de las muestras se procedió a metalizar las muestras con las condiciones menos agresivas posibles y observándolas a bajo voltaje.

Las imágenes de las Fig. 39, Fig. 40, Fig. 41 y Fig. 42 corresponden a las muestras 3 y 8 con y sin tratamiento de metalizado.

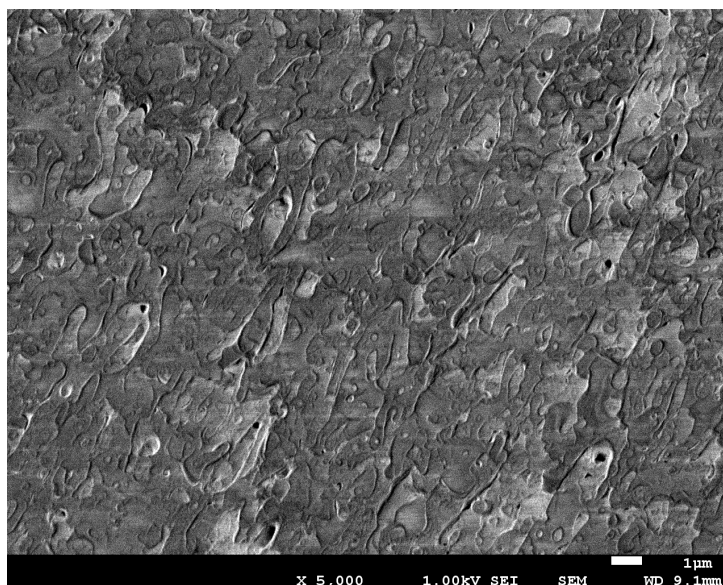


Fig. 39 Imagen de la vista a 5000 aumentos de la muestra 3 sin metalizar.

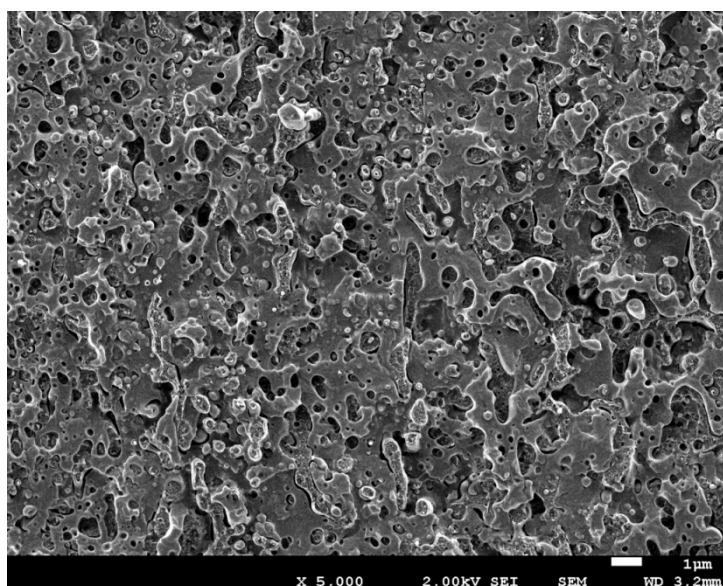


Fig. 40 Imagen de la vista a 5000 aumentos de la muestra 3 metalizada.

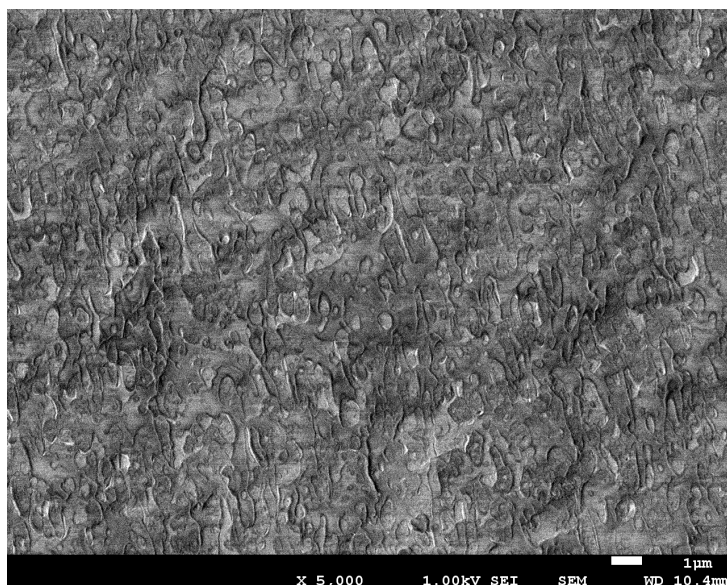


Fig. 41 Imagen de la vista a 5000 aumentos de la muestra 8 sin recubrir.

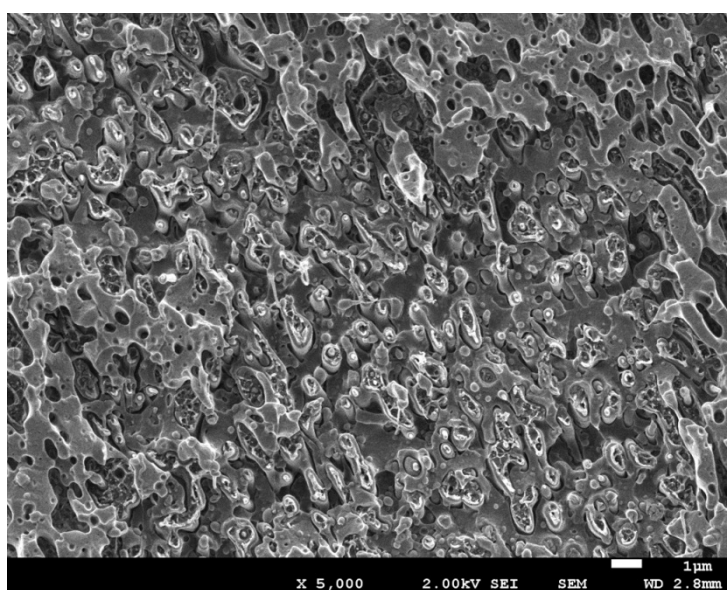


Fig. 42 Imagen de la vista a 5000 aumentos de la muestra 8 metalizada.

En este caso las imágenes de las muestras 3 y 8 corresponden a observaciones MD de la zona de las placas más alejada del punto de inyección. La muestra 8 corresponde a la formulación REX-PLA/ABS mientras que la 3 a la REX-PLA/ABS-6MAH.



Observando cada muestra con y sin metalizar se aprecia que en el segundo caso hay una clara falta de relieve en las imágenes. Este hecho se debe a la baja conductividad y al bajo voltaje empleado. Un bajo voltaje provoca que el haz de electrones no tenga suficiente poder de definición y de ahí que no ofrezca información de la textura de la muestra. Si se aumenta el voltaje en la observación la muestra, se carga y es imposible su observación, por lo que se restringe el estudio a bajos voltajes. En cambio las imágenes de las muestras metalizadas presentan una definición mucho mayor, que permite observar de forma más clara el efecto “emulsionante” de la fase ABS-g-MAH, ya comentado en las imágenes mostradas con anterioridad de la zona central de las placas (Fig. 34, Fig. 35, Fig. 36, Fig. 37). De forma general también se puede afirmar que la morfología de la zona más alejada del punto de inyección es parecida a la observada en la zona central.

La Fig. 43 consiste en una micrografía a muchos más aumentos de la muestra 8 metalizada (Fig. 42).

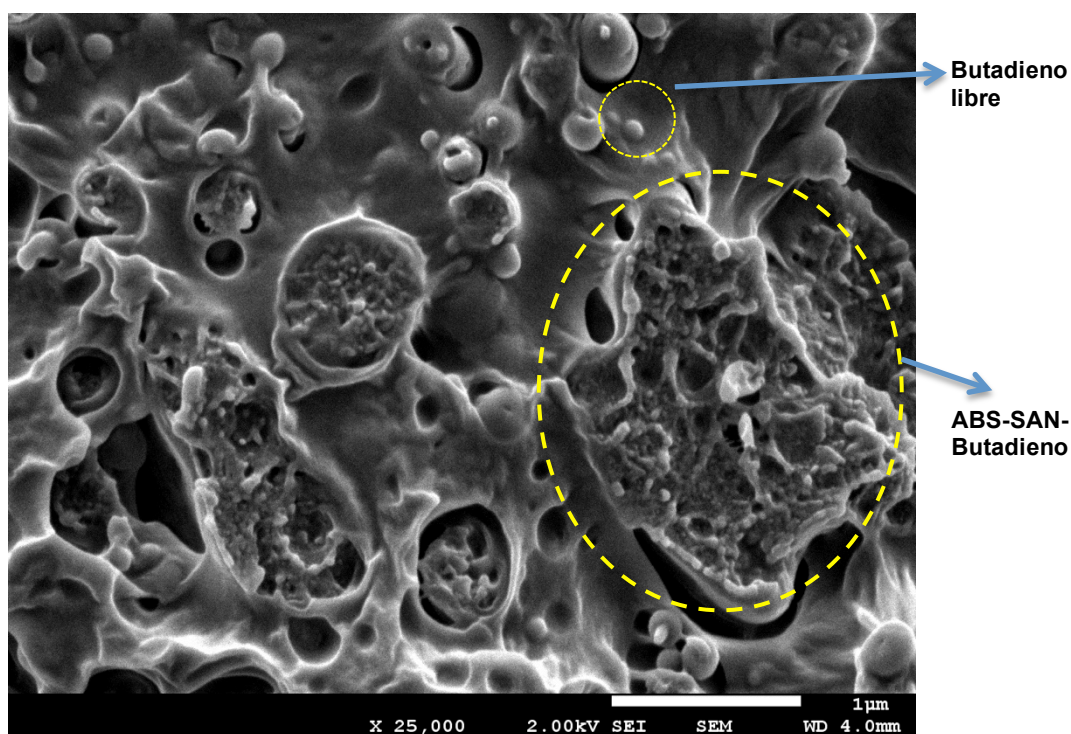


Fig. 43 Imagen de la vista a 25000 aumentos de la muestra 8 metalizada.

La buena calidad de la Fig. 43 permite observar el detalle de las diferentes fases que componen la morfología de la muestra aunque se trate de un caso complejo. Debido a que el grado de ABS usado no consta de una sola fase claramente identificable, sino que es de un polímero heterogéneo formado a base de una mezcla de SAN, Butadieno (parcialmente vulcanizado) y ABS (el terpolímero en sí), la identificación de fases es una tarea compleja. Se han identificado las fases correspondientes al ABS basándose en el tamaño de la

partícula de butadieno y la identificación de la fase ABS-SAN-Butadieno determinado en [25]. Aunque como se denota en [25] es posible confundir las partículas libres de butadieno con filamentos rotos en forma esférica de SAN o ABS formados como consecuencia del patrón de llenado en la inyección. La fase correspondiente al REX-PLA engloba a las fases del ABS identificadas en la imagen. Hay que clarificar que, aunque se esté observando una región concreta de las placas y solo de una de las formulaciones, la identificación de fases es extrapolable al resto.

El último de los estudios morfológicos realizados consiste en la determinación de la evolución de la morfología dentro de cada muestra en función de la zona de la placa de dónde proceda, como consecuencia del patrón de flujo que se presenta en la cavidad (marcado por el tipo de entrada que presenta la cavidad). En la Fig. 44 se presenta el esquema de las muestras con la localización de las distintas observaciones realizadas y la nomenclatura utilizada para identificar las micrografías presentadas a continuación para cada formulación: REX-PLA/ABS (Fig. 45, Fig. 46, Fig. 47, Fig. 48) y REX-PLA/ABS-6MAH (Fig. 49, Fig. 50, Fig. 51 y Fig. 52).

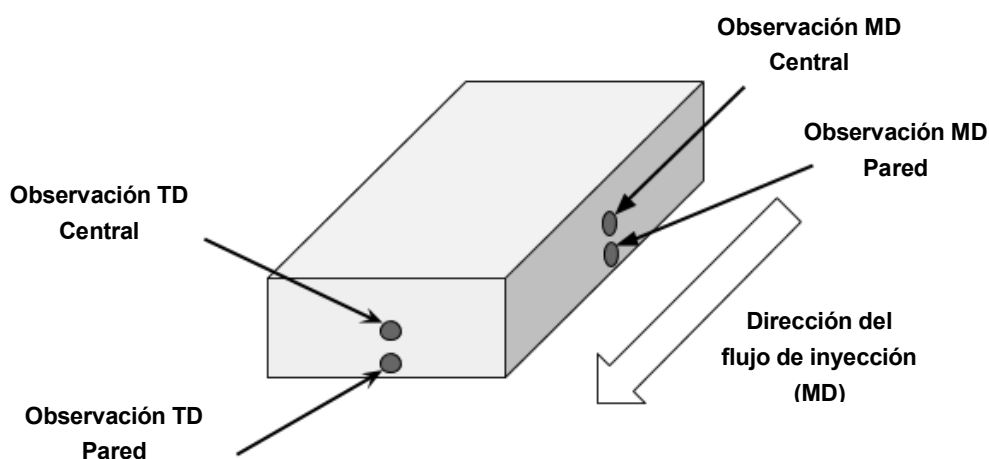


Fig. 44 Esquema de una muestra con el detalle de las distintas observaciones y su nomenclatura.

- REX-PLA/ABS

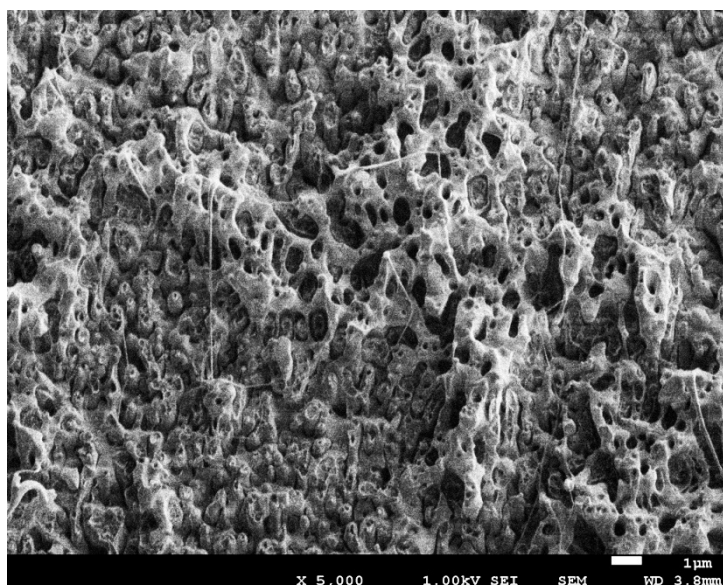


Fig. 45 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 10, observación TD- Central.

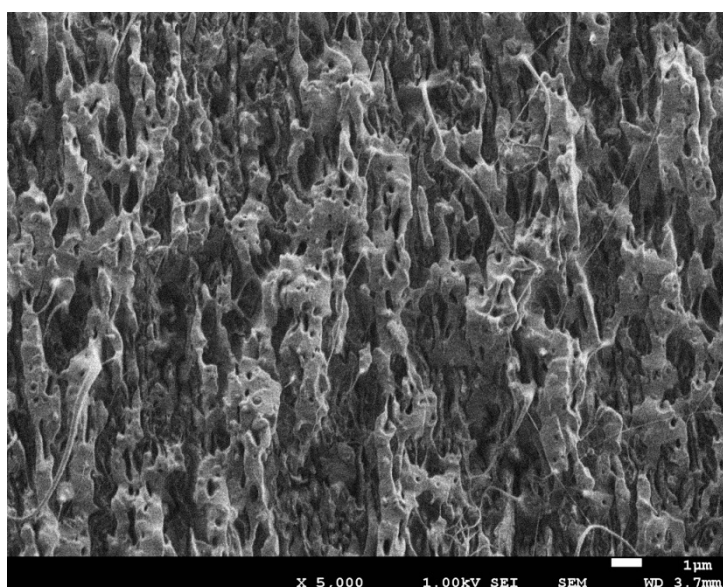


Fig. 46 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 10, observación TD Pared.

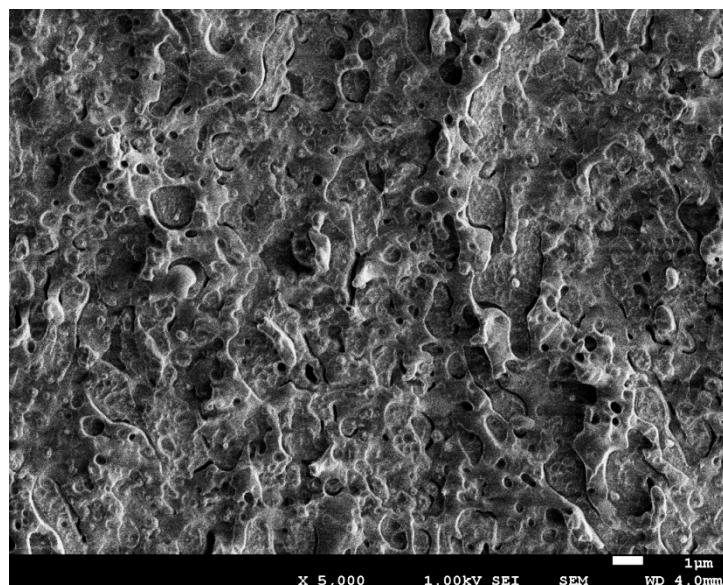


Fig. 47 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 7, observación MD Central.

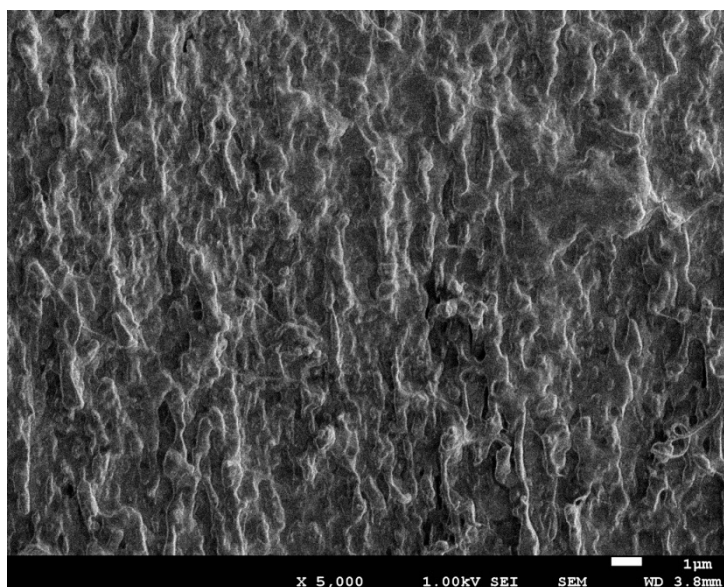


Fig. 48 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 7, observación MD pared.

- REX-PLA/ABS-6MAH

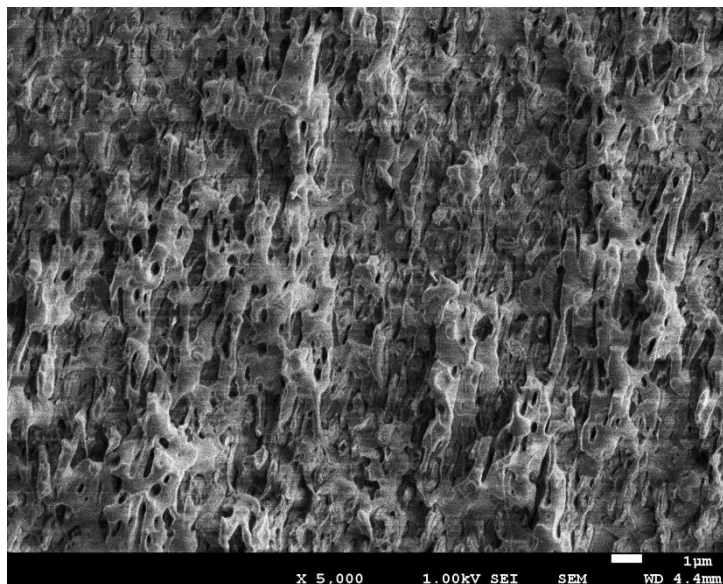


Fig. 49 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 2, observación TD Central.

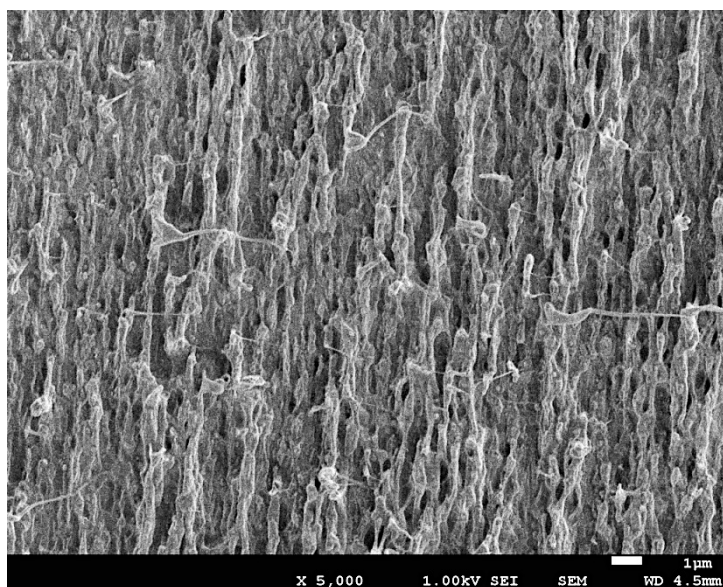


Fig. 50 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 2, observación TD Pared.

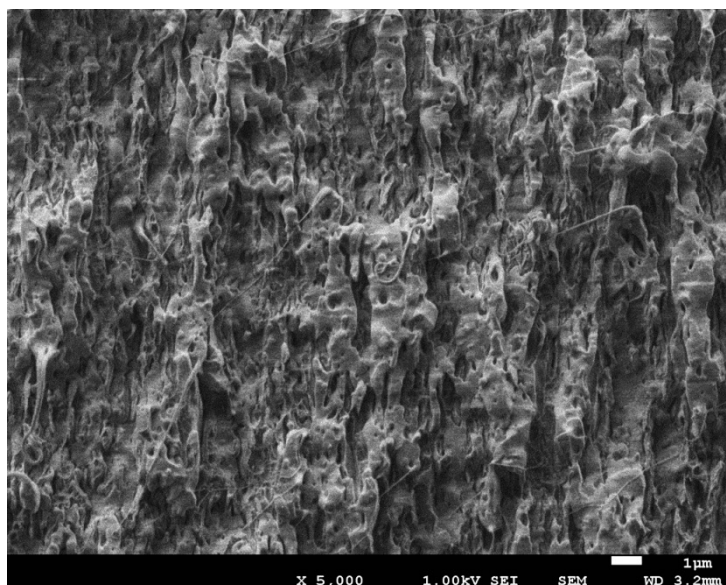


Fig. 51 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 5, observación MD Central.

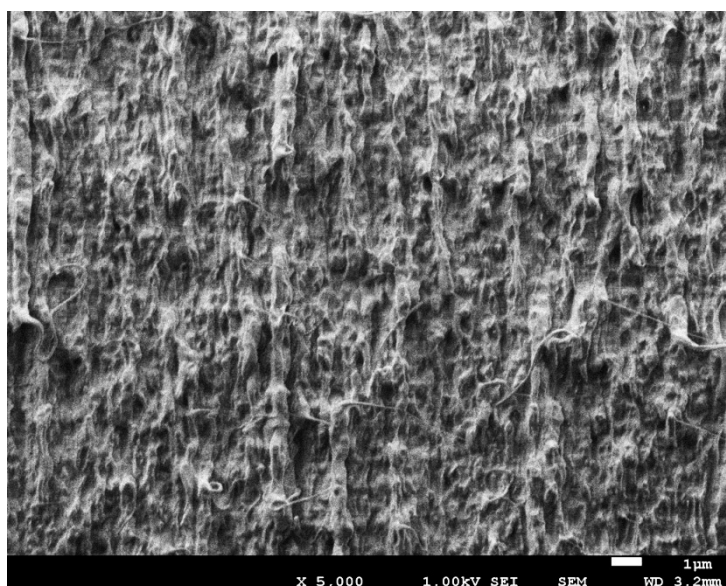


Fig. 52 Imagen a 5000 aumentos de la muestra 5, observación MD Pared.

No se observan diferencias notables entre formulaciones a excepción del efecto ya descrito anteriormente de la fase ABS-g-MAH. La zona central, para todos los casos, presenta una morfología estratificada, laminar. El espesor de dichos estratos va disminuyendo conforme nos acercamos a las paredes de la cavidad.

### 5.3.3 Comportamiento térmico

Los gráficos del flujo de calor registrado en función de las temperaturas obtenidos mediante el procedimiento explicitado en el apartado 4.1.2 permiten obtener información del historial de procesamiento de las muestras y calcular los parámetros y las transiciones térmicas características de cada material. Para hacerlo se analizan las transiciones termodinámicas que experimentan los materiales en los ensayos. Estas transiciones quedan reflejadas en forma de máximos (picos) y mínimos (valles) en las curvas del flujo de calor normalizado en función de la temperatura de cada material. Estos máximos o mínimos relativos de las curvas según se trate respectivamente de una transición endotérmica o exotérmica se deben a los saltos que manifiesta el valor la  $C_p$  del material.

En cada uno de los gráficos del flujo de calor registrado en función de la temperatura en función de la temperaturas tratados a continuación se analizarán las transiciones mostradas en la Tabla 17.

Tabla 17 Transiciones térmicas analizadas a partir de los ensayos DSC de cada material.

Transición	Características	Parámetros
<b>Transición vítrea</b>	Endotérmica	$T_g$ : Temperatura de transición vítrea
<b>Cristalización en frío</b>	Exotérmica	$T_{cc-o}$ : Inicio de la temperatura de cristalización en frío.
		$T_{cc}$ : Temperatura de cristalización en frío (temperatura del mínimo del valle).
		$\Delta H_{cc}$ : Variación de la entalpía en la cristalización.
<b>Fusión</b>	Endotérmica	$T_{m-p}$ : Temperatura de fusión (temperatura del pico).
		$\Delta H_m$ : Variación de la entalpía en la fusión

El primero de los gráficos obtenidos a analizar es el del primer calentamiento de las muestras Fig. 53.



### Primer barrido de calentamiento

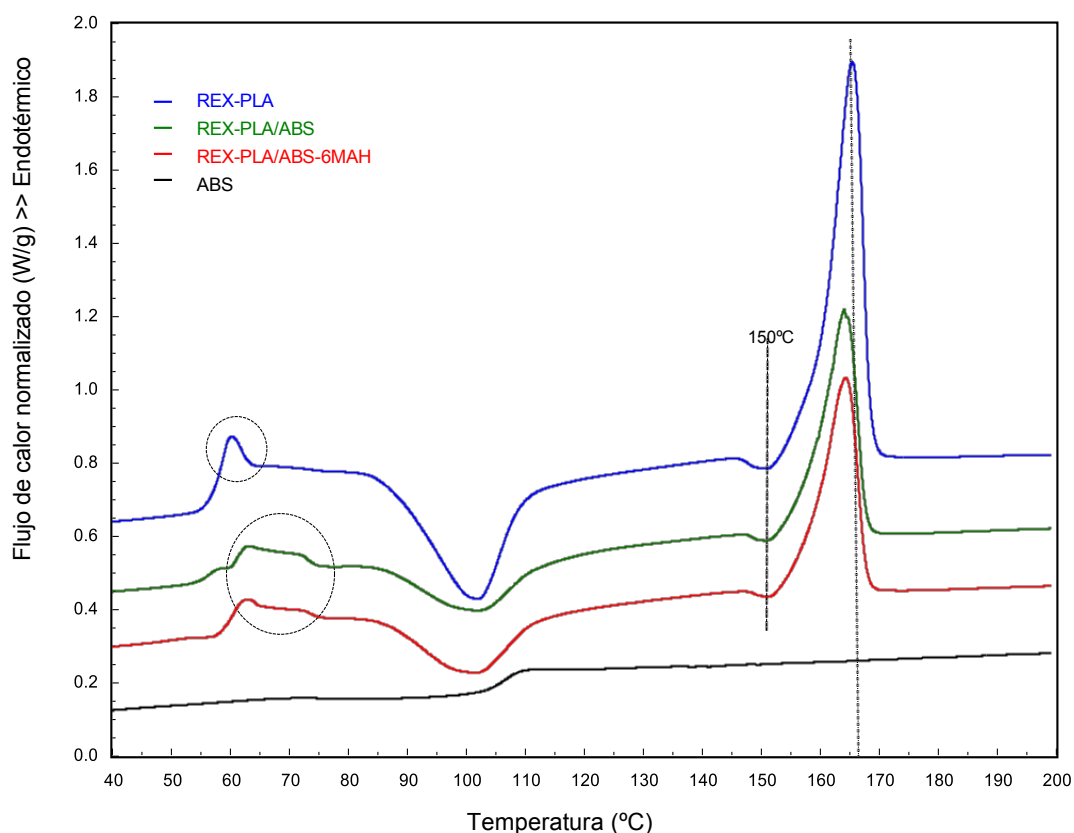


Fig. 53 Gráfico del flujo de calor registrado en función de la temperatura correspondiente al primer barrido de calentamiento de las distintas formulaciones estudiadas por DSC.

Este primer barrido permite obtener información sobre la morfología generada tras la inyección de las placas en la inyectora.

El primer máximo relativo o pico observado en el transcurso del calentamiento de las muestras corresponde a la región de transición vítrea del REX-PLA y las distintas mezclas. Se aprecia claramente la señal endotérmica post- $T_g$  atribuida a la relajación entálpica, producto del envejecimiento rápido inherente de la matriz de PLA. La curva de las mezclas en la zona de transición vítrea (señaladas mediante un círculo en la Fig. 53) parece ser consecuencia de la superposición de dos señales, como si la respuesta térmica fuese la suma de dos materiales superpuestos. Este comportamiento se explica porque la morfología heterogénea de las mezclas da una respuesta térmica equivalente en el ensayo a analizar



en la misma cápsula de DSC dos materiales de igual composición pero con diferentes proporciones de fases y/o historias termo-mecánicas

La Tabla 18 recoge los valores de las transiciones térmicas y las entalpías.

Tabla 18 Resultados de las temperaturas características y los parámetros caloríficos más relevantes obtenidos del primer barrido de calentamiento para cada material.

Material	$T_g$ (°C)	Cristalización en frío			Fusión	
		$T_{cc-o}$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$T_{m-p}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
REX-PLA	57,3	86,5	101,9	34,21	165,2	40,70
REX-PLA/ABS	56,0	86,3	102,4	16,0	163,8	24,89
REX-PLA/ABS-6MAH	60	85,7	101,7	17,10	164,1	23,99
ABS	105,5	-	-	-	-	-

Tanto el REX-PLA como las mezclas presentan un proceso de cristalización en frío cuya “máxima velocidad” en estas condiciones de barrido rondan los 101 °C. No obstante, es importante remarcar que dicha señal (exoterma de cristalización durante el calentamiento) se encuentra solapada con la señal de transición vítrea de la fase ABS. Esto último puede enmascarar la situación real. En este caso se podría sugerir que el análisis se complementara con un ensayo de barrido de calentamiento modulado, de esa forma se podría hacer una “deconvolución” real de la señal (estudio que queda fuera del alcance del proyecto). Al analizar las entalpías de cristalización en frío y fusión de las muestras se aprecia que prácticamente son iguales (las diferencias entre ellas es inferior a 7 J/g), lo que indicaría que a lo sumo se estaría generando menos de un 8% de cristalinidad durante el procesamiento. Considerando que estos ensayos son solo de una muestra y que la incertidumbre en la determinación de la cristalinidad por esta técnica ronda este orden, se puede considerar que la fase PLA es prácticamente amorfa en todas las formulaciones y por tanto calcular cristalinidades no tiene sentido (recordamos que el ABS es amorfo y no se considera al Joncryl como una fase que por si sola pueda presentar la cristalinidad al estar ligado a propia estructura del PLA ).

Justo antes de la señal endotérmica de fusión, tanto las mezclas como el REX-PLA presentan un exoterma a 150 °C. Esta señal se atribuye a un proceso de reorganización de poblaciones cristalinas generadas a temperaturas inferiores a 100 °C.

Al analizar la endoterma de fusión principal (alrededor de 163-165 °C) se aprecia que las mezclas presentan su máximo a una temperatura ligeramente inferior respecto a la de REX-PLA. Esto indicaría la perfección cristalina de los cristales generados es inferior, producto, quizás, de cierta interferencia de la fase de ABS en el proceso de cristalización del REX-PLA.

La Fig. 54 y la Tabla 19 presentadas a continuación corresponden al segundo barrido de calentamiento, en el que las muestras ya no presentan historial térmico al haberse fundido en el primer barrido de calentamiento y enfriado de forma controlada a 10 °C/min.

### Segundo barrido de calentamiento

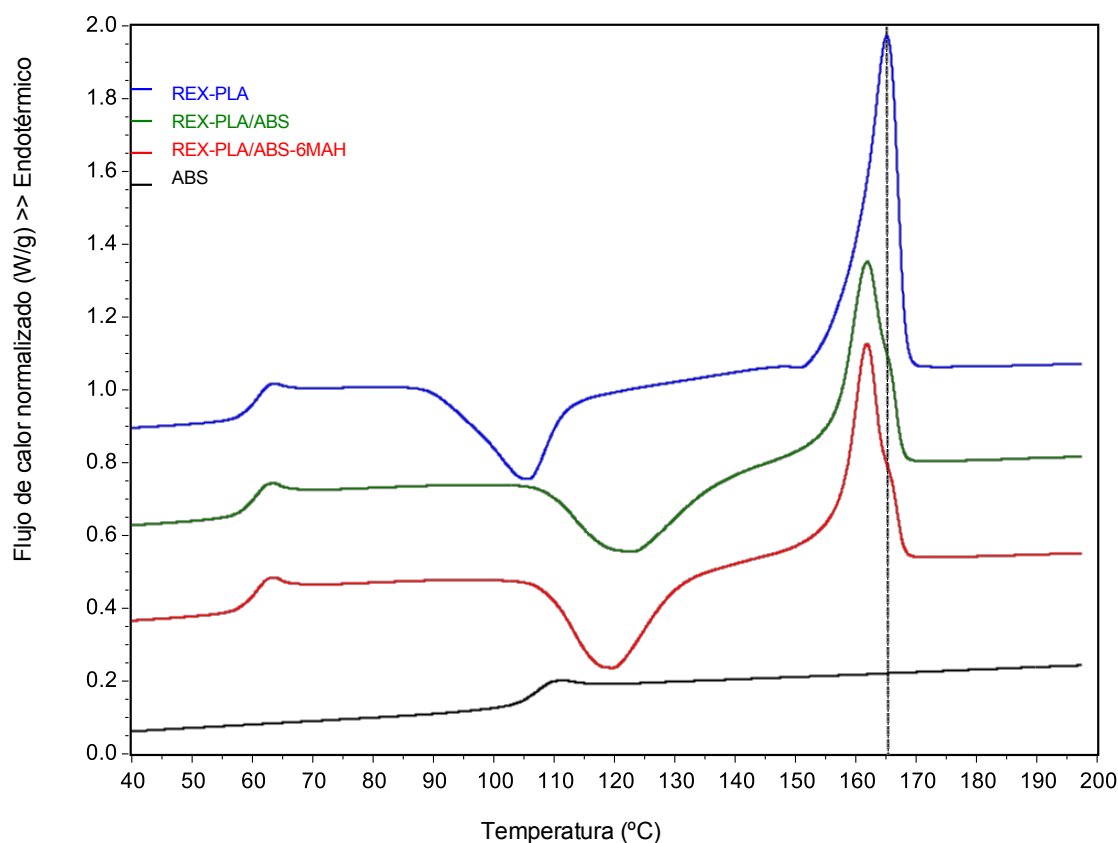


Fig. 54 Gráfico del flujo de calor registrado en función de la temperatura correspondiente al segundo barrido de calentamiento de las distintas formulaciones estudiadas por DSC

Tabla 19 Resultados de las temperaturas características y los parámetros caloríficos más relevantes obtenidos del segundo barrido de calentamiento para cada material.

Material	$T_g$ (°C)	Cristalización en frío			Fusión	
		$T_{cc-o}$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$T_{m-p}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
REX-PLA	59,8	91,9	105,8	24,0	165,7	40,78
REX-PLA/ABS	59,4	107,8	122,4	20,3,0	161,4	23,9
REX-PLA/ABS-6MAH	59,7	108,2	119,8	24,4	161,7	26,3
ABS	106,3	-	-	-	-	-

En este caso no se observan diferencias significativas entre el comportamiento vítreo del REX-PLA y las mezclas.

Tanto el REX-PLA como las mezclas presentan procesos de cristalización en frío que en el caso de las mezclas se ven retrasados por la interacción en el proceso del ABS.

A diferencia del primer barrido (que incluye la historia termo-mecánica del material inducida por el moldeo por inyección), en este caso el proceso de cristalización en frío se inicia tras la vitrificación de la fase ABS, pudiendo condicionar la textura cristalina generada. Este hecho podría explicar la forma de la señal endotérmica de fusión para las mezclas. La  $T_{m-p}$  se presenta a menor temperatura, pero no obstante, para estas mezclas se aprecia un hombro alrededor de 165 °C coincidiendo con la  $T_{m-p}$  del REX-PLA. Ese hecho sugiere heterogeneidad entre las poblaciones cristalinas generadas en las mezclas en la cristalización en frío, dando lugar a una población de menor perfección fundiría a menor temperatura y otra de mayor que lo haría en la  $T_{m-p}$  correspondiente al REX-PLA.

La Fig. 55 y la Tabla 20 presentadas a continuación corresponden al enfriamiento controlado realizado tras el primer barrido de calentamiento.

### Enfriamiento controlado a 10°C/min

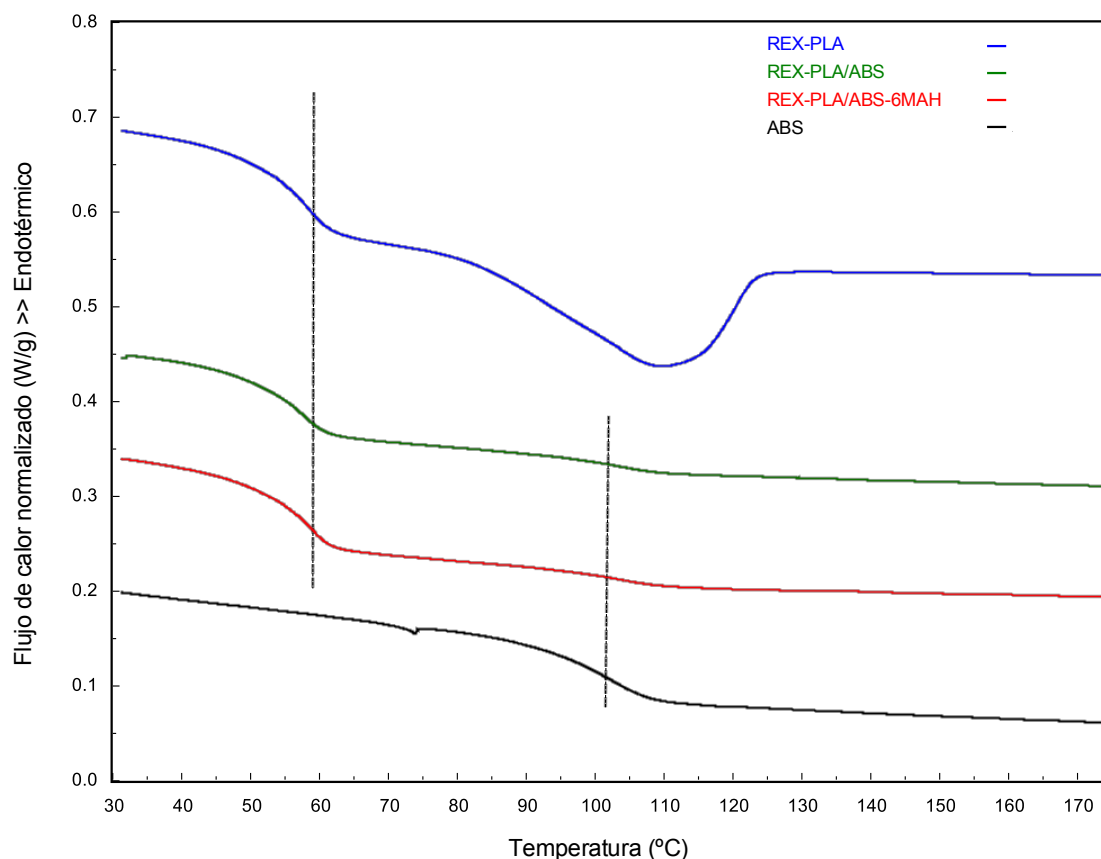


Fig. 55 Gráfico del flujo de calor registrado en función de la temperatura correspondiente al enfriamiento controlado posterior al primer calentamiento de las distintas formulaciones estudiadas por DSC.

En este caso se puede observar el comportamiento de las muestras a la cristalización al enfriarse a 10 °C/min y comparar las relajaciones entálpicas con las observadas en el segundo barrido de calentamiento:

El único sistema capaz de cristalizar bajo estas condiciones de enfriamiento es el REX-PLA. Alcanza aproximadamente un 17% de cristalinidad.

Pareciera estar fuera de toda lógica la tendencia observada en ABS. Hay que recordar que estamos frente a un proceso de vitrificación (“congelamiento”). Lo que nos está indicando es que el proceso de vitrificación de la fase ABS requiere de menos “subenfriamiento” (diferencia entre la temperatura de fusión y la de vitrificación).

Hay que considerar que en las mezclas el fase PLA esta generando núcleos de cristalización en el rango de temperaturas correspondientes a la  $T_g$  del ABS, por lo que la existencia de cristales incipientes es probable. Esto puede disminuir la movilidad de la fase ABS, contribuyendo así un menor requerimiento de “subenfriamiento” para la vitrificación. La

adición de ABS-g-MAH parece fomentar dicha situación denotando un posible incremento de interacción entre fases. No obstante, hay que tener en cuenta que las curvas de las mezclas son complicadas de interpretar. El escalón entálpico correspondiente a la cristalización de la fase PLA es imposible de ver de forma clara al solaparse con la  $T_g$  del ABS, por lo que el error cometido en los cálculos es considerable.

Tabla 20 Resultados de las temperaturas características y los parámetros caloríficos más relevantes obtenidos del enfriamiento controlado de las muestras DSC para cada material.

Material	$T_g$ (°C)	Cristalización		
		$T_{cc-o}$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)
REX-PLA	57,3	123,4	109,5	16,2
REX-PLA/ABS	<b>PLA:</b> 56,6 <b>ABS:</b> 102,3	ND	ND	ND
REX-PLA/ABS-6MAH	<b>PLA:</b> 57,9 <b>ABS:</b> 104,3	ND	ND	ND
ABS	100,6	-	-	-

### 5.3.4 Comportamiento termo-mecánico

#### DMTA

Los resultados presentados a continuación han sido obtenidos por DMTA siguiendo el procedimiento del apartado 4.1.3. Se dividen los resultados según el tipo de probeta analizada: sin tratar o con tratamiento térmico.

- Sin tratamiento térmico

En la Fig. 56 se muestra el gráfico del módulo de almacenamiento en función de la temperatura para cada material analizado.

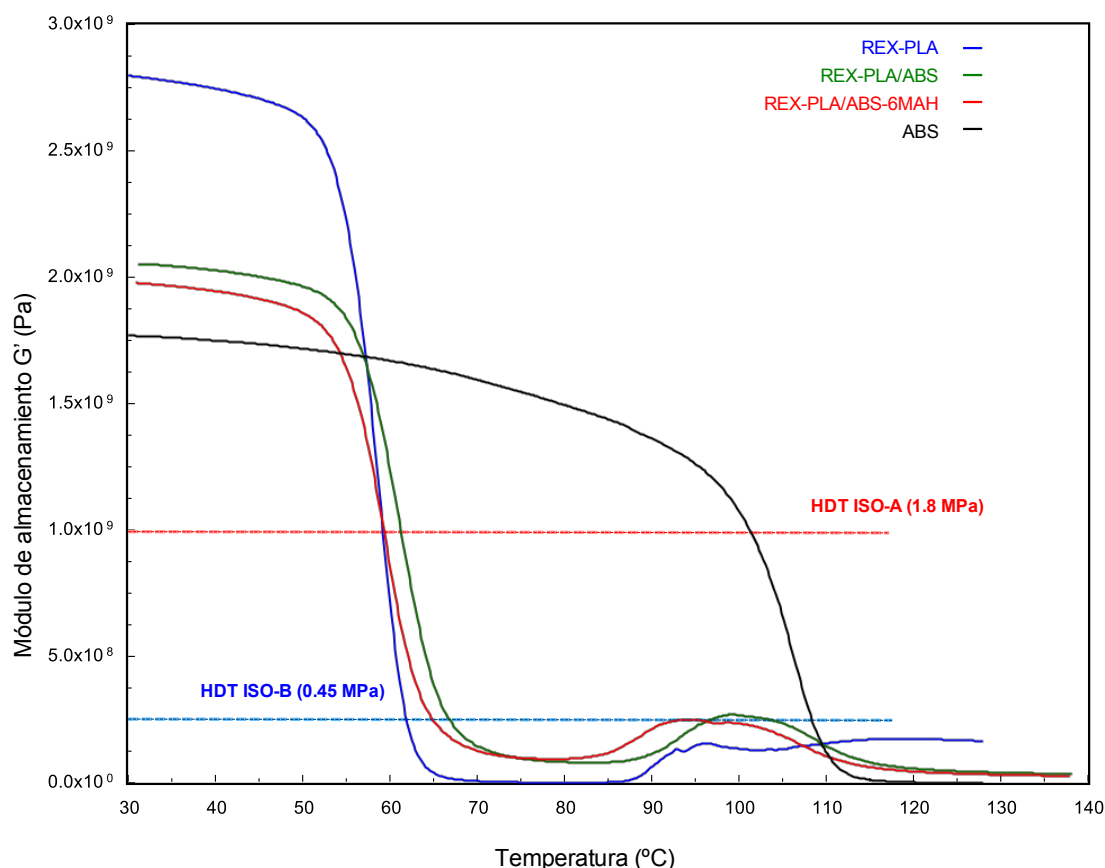


Fig. 56 Gráfico del módulo de almacenamiento en función de la temperatura para las muestras ensayadas en DMTA con el detalle de los resultados obtenidos en HDT.

El comportamiento del módulo de almacenamiento de los distintos materiales a temperatura ambiente es el predecible. El REX-PLA presenta el valor más alto, el ABS el menor y las mezclas se encuentran en un término medio. Hay que considerar que en el rango de temperaturas en el que se inician los ensayos la componente amortiguadora ( $G''$ ) de la respuesta de los materiales es nula para todas las formulaciones estudiadas. Consecuentemente, en el inicio  $G'$  corresponde al módulo absoluto de cada material y por tanto en estas condiciones iniciales los valores de  $G'$  deberían corresponder a los valores del módulo elástico de cada material. Realizando la comparación con los valores de módulo elástico mostrados en las fichas técnicas del ABS (2300 MPa) (ver anexo A.2) y REX-PLA (3400 MPa) (ver anexo A.1) puede verse como hay esto no sucede y los valores obtenidos por DMTA son mucho menores a los esperados. Este hecho se explica por la inconsistencia de las dimensiones de las probetas preparadas, que inducen un error tan grande en el cálculo del módulo que pierde sentido analizar de forma cuantitativa las magnitudes dimensionales (módulos  $G'$  y  $G''$ ) obtenidas mediante estos ensayos.

Se observa como en todos los materiales el valor del módulo de almacenamiento cae de forma abrupta en el rango de temperaturas correspondientes a la  $T_g$  de cada material. En el

caso de las mezclas es bastante remarcable el hecho de que su comportamiento es prácticamente igual al del REX-PLA: El módulo de almacenamiento se desploma entre los 60-70 °C correspondientes a la  $T_g$  del PLA y no se observa ninguna mejora de las prestaciones por debajo de 100-110 °C de la  $T_g$  del ABS como cabría esperar. Esto hecho podría sugerir una mala adhesión entre las fases REX-PLA y ABS que conforman las mezclas.

Por último, se incluye el nivel de tensión equivalente marcados en los ensayos de HDT según la norma ISO 75. Estos valores de tensión son interesantes como referencia de las propiedades de los materiales en los ensayos, ya que es un requisito comúnmente pedido en la industria.

La Fig. 57 corresponde al gráfico de la  $\tan \delta$  en función de la temperatura para las muestras ensayadas.

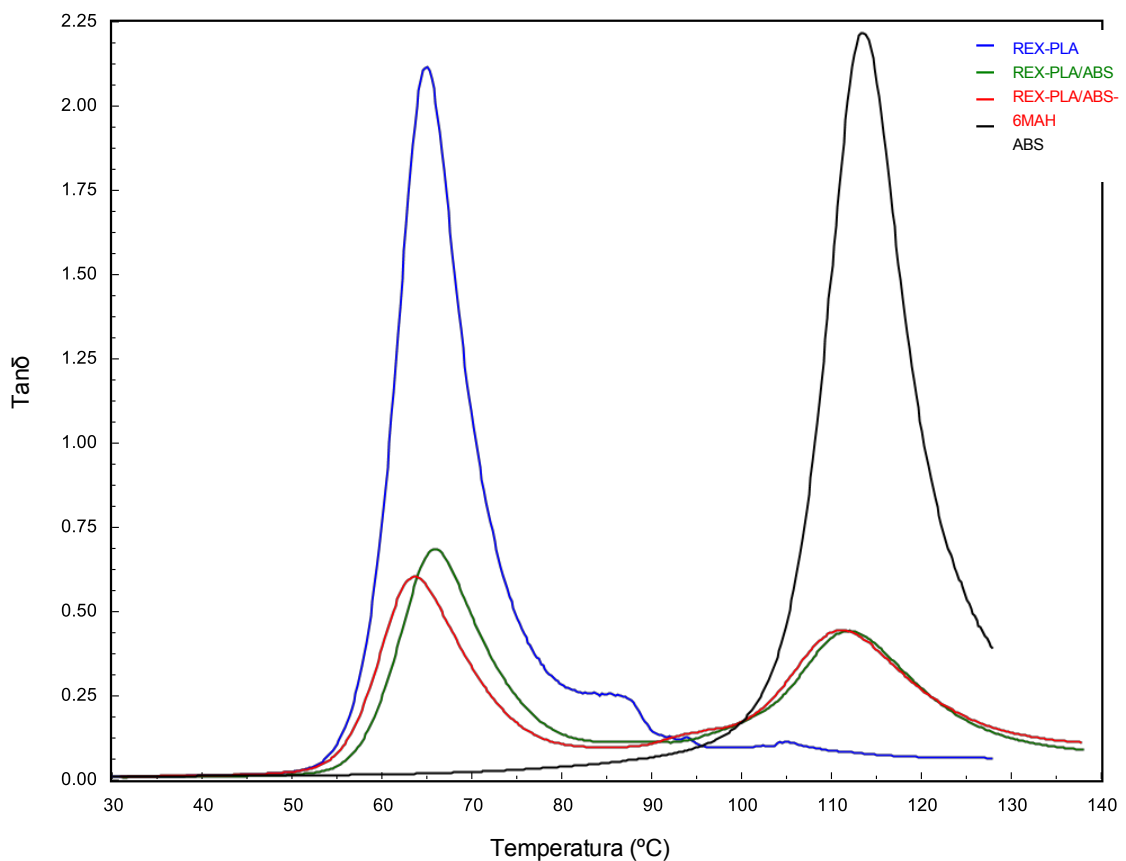


Fig. 57 Gráfico de  $\tan \delta$  en función de la temperatura para las muestras ensayadas en DMTA.

La  $\tan \delta$  es un parámetro interesante de analizar ya que es adimensional y por tanto no sufre la propagación de errores causados por los errores de dimensión en la preparación de las muestras que como se ha comentado (ver apartado 4.1.3) son muy críticos en los

ensayos DMTA. La  $\tan \delta$  por tanto permite analizar el comportamiento amortiguador o disipador viscoso de los materiales de forma precisa. Además permite estudiar de forma mejor la transición vítrea de los materiales ya que es más sensible y permite evitar casos como el encontrado en los ensayos DSC (apartado 5.3.3), en el que la cristalización de la fase REX-PLA se solapaba con la transición vítrea de la fase ABS en las mezclas impidiendo dilucidar bien la situación.

Los resultados de la determinación se muestran al final del apartado en forma de la tabla resumen Tabla 21.

- Con tratamiento térmico

En este apartado se tratan las muestras recristalizadas o recocidas según la formulación. La Fig. 58 corresponde al gráfico de  $G'$  respecto a la temperatura para las muestras ensayadas por DMTA.

Los resultados muestran como el aumento de la cristalinidad inducido por el tratamiento térmico en el caso de las formulaciones con PLA y el *annealing* en la ABS mejora ostensiblemente la respuesta elástica de las muestras. Tomando los valores de HDT como referencia para comparar con las muestras sin tratar térmicamente, se observa una mejora de entre 10 y 20 °C en el HDT-ISO A. En el caso del HDT-ISO B las temperaturas se disparan hasta los 110 °C suponiendo una mejora en el caso de las formulaciones con PLA de alrededor de 50 °C. Quitando esta mejora en el nivel de respuesta de las muestras, su comportamiento es similar al observado en la Fig. 56. No se observan diferencias entre el comportamiento de la formulación REX-PLA/ABS y REX-PLA/ABS-6MAH. De forma general las mezclas presentan una tendencia similar a la del REX-PLA puro si bien en este caso, las dos mezclas presentan curvas situadas unos 5 grados por encima de la del REX-PLA por lo que si que se observa cierta mejora por lo que hace a la respuesta elástica en función de la temperatura.



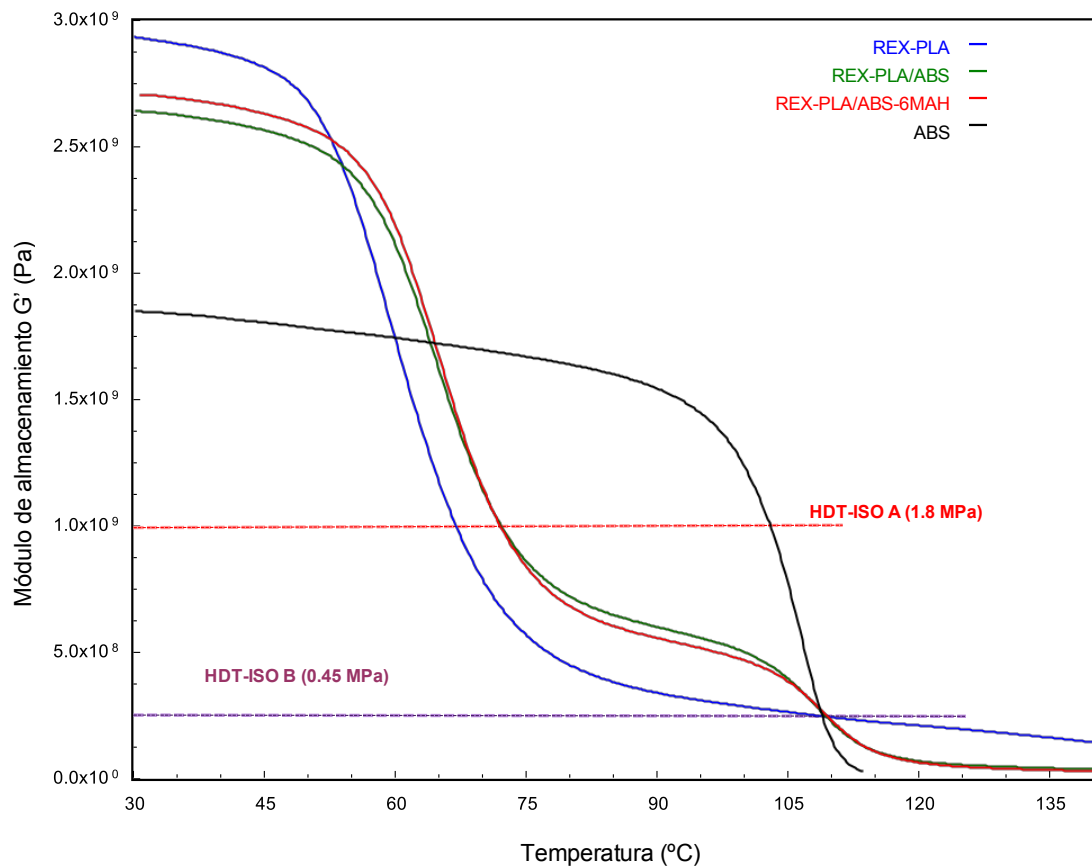


Fig. 58 Gráfico del módulo de almacenamiento en función de la temperatura para las muestras recristalizadas ensayadas en DMTA con el detalle de los resultados obtenidos en HDT.

La Fig. 59 corresponde al gráfico de la  $\tan \delta$  en función de la temperatura para las muestras tratadas térmicamente. Los resultados son los lógicos, al haber recristalizado totalmente las muestras en el tratamiento térmico anterior al ensayo el pico correspondiente a la transición vítrea de la fase amorfa del REX-PLA se minimiza mientras que el del ABS se mantiene constante.

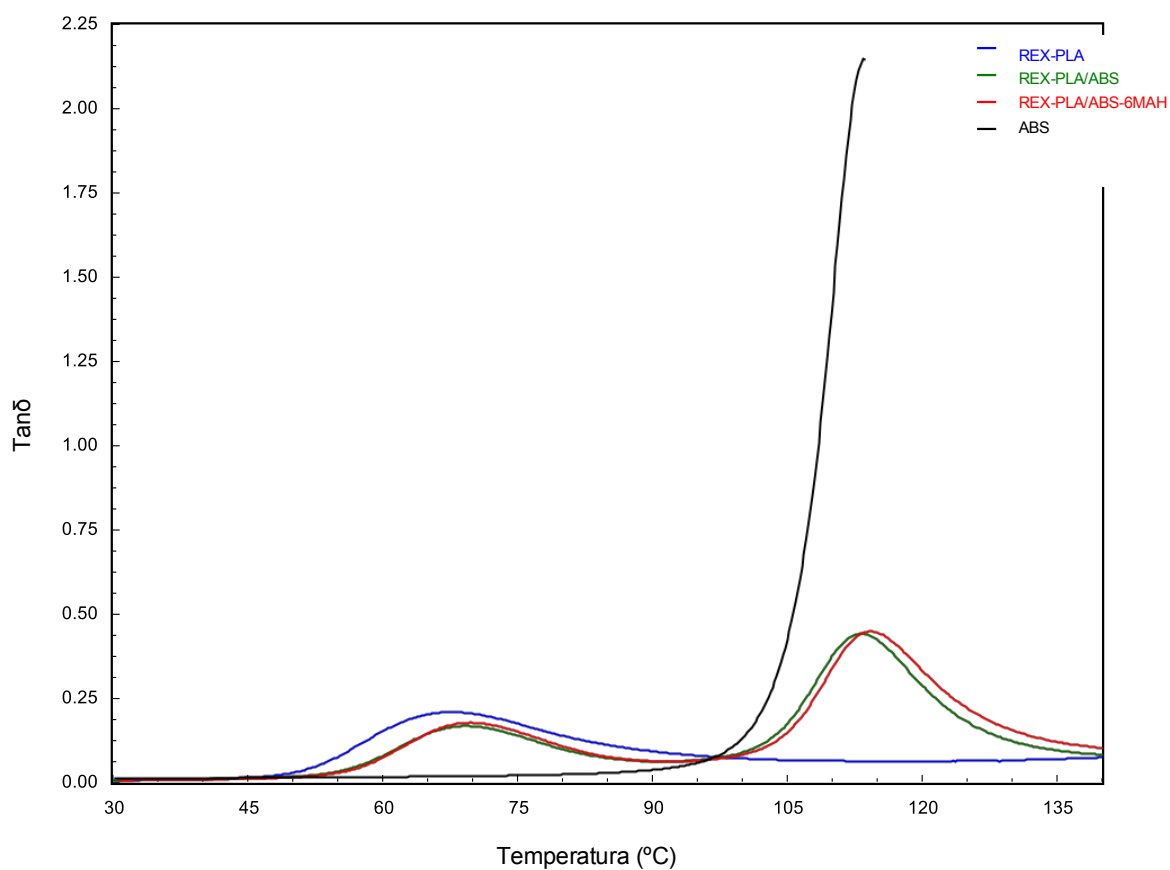


Fig. 59 Gráfico de  $\tan\delta$  en función de la temperatura para las muestras ensayadas en DMTA.

La Tabla 21 muestra los resultados de la determinación de la  $T_g$ :

Tabla 21 Resultados de la determinación de la  $T_g$  de las muestras mediante DMTA.

Material	Sin tratamiento térmico		Con tratamiento térmico	
	$T_g$ (°C)		$T_g$ (°C)	
	Fase PLA	Fase ABS	Fase PLA	Fase ABS
REX-PLA	65,0	--	67,1	--
REX-PLA/ABS	66,1	112,0	69,1	113,2
REX-PLA/ABS-6MAH	63,6	111,1	69,6	114,2
ABS	--	113,5	--	113,5

## VICAT

Se filtran los datos obtenidos descartando los valores que excedan el 10 % de error respecto a la media. En todos los casos se obtienen más valores satisfactorios de los 3 mínimos marcados por norma. La desviación estándar de las medias obtenidas tratando estadísticamente los datos sin tener en cuenta las zonas es muy baja (menor al 3% en todos los casos). Por lo tanto, se analizan juntos sin tener en cuenta la clasificación por zonas expuesta en el apartado 4.1.3. En la Tabla 22 y Tabla 23 se muestran los resultados obtenidos.

Velocidad de ensayo: 50 °C/h

Tabla 22 Tabla de las temperaturas VICAT a A/50  
°C/h medias de cada material.

Formulación	Temperatura (°C)
REX-PLA	60 ± 2
ABS	105 ± 1
REX-PLA/ABS-0MAH	118 ± 4
REX-PLA/ABS-3MAH	123 ± 2
REX-PLA/ABS- 6MAH	121 ± 1

Velocidad de ensayo: 120 °C/h

Tabla 23 Tabla de las temperaturas VICAT a A/120  
°C/h medias de cada material.

Formulación	Temperatura (°C)
REX-PLA	61 ± 2
ABS	109 ± 1
REX-PLA/ABS-0MAH	123 ± 3
REX-PLA/ABS-3MAH	125 ± 2
REX-PLA/ABS- 6MAH	125 ± 3

Se observa una aumento de las temperaturas VICAT en el caso correspondiente a 120 °C/h, especialmente en el ABS y las mezclas.

La interpretación de los resultados obtenidos es compleja: mientras que el nivel de valores obtenidos para las formulaciones ABS y REX-PLA son los predecibles y lógicos al situarse alrededor de la  $T_g$  determinada por DMTA, el caso de las mezclas es totalmente opuesto. En todas las mezclas los valores suben hasta los 120 °C temperatura cuando intuitivamente cabría esperar que se situarían en término medio entre el REX-PLA y el ABS. Una posible explicación al comportamiento sería una posible cristalización en frío de la fase PLA en las mezclas. Hay que tener en cuenta el comportamiento observado en el análisis por DSC (ver la Fig. 53) en el que se observa como la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) está solapada con la  $T_g$  del ABS. Esto permitiría que la generación de fase cristalina en el PLA contrarrestase la caída del módulo del ABS en las temperaturas superiores a los 110 °C siempre que la velocidad de ensayo fuera suficientemente baja para permitir la cristalización, como parece que es el caso.

## HDT

La Tabla 24 muestra los resultados obtenidos mediante los ensayos HDT.

Tabla 24 Tabla resumen de las temperaturas HDT medias para cada formulación

Formulación	Temperatura (°C)
REX-PLA	54 ± 1
ABS	81 ± 2
REX-PLA/ABS-0MAH	58 ± 4
REX-PLA/ABS-3MAH	57 ± 3
REX-PLA/ABS- 6MAH	54 ± 1

Al igual que en el caso de VICAT anteriormente descrito, se filtran los datos obtenidos descartando los valores que excedan el 10 % de error respecto a la media. En todos los casos se obtienen más valores satisfactorios de los 3 mínimos marcados por norma.

Se observa dos grandes grupos al respecto del nivel de valor de HDT, el ABS presenta un valor claramente mayor las formulaciones a base de PLA. No se observa una gran mejora de las mezclas respecto al REX-PLA mostrando valores ligeramente superiores pero con gran dispersión (cosa que podría indicar heterogeneidad en las formulaciones) e incluso valores idénticos al REX-PLA en el caso de la formulación con más porcentaje en ABS-g-MAH (REX-PLA/ABS- 6MAH).

A excepción del ABS los valores concuerdan de forma general con los valores determinados per DMTA en las muestras sin tratamiento térmico (ver Fig. 56) permitiendo disponer de una comprobación rápida de la validez de los ensayos.

### 5.3.5 Comportamiento mecánico

#### Comportamiento a flexión

Los ensayos de flexión por tres puntos aportan los datos de desplazamiento del cabezal o flecha aplicada a las probetas  $s_i$  y los valores de fuerza de los ensayos  $F$ .

A partir de estos valores y de las dimensiones reales de cada probeta se calculan los valores de tensión aplicada en la probeta o esfuerzo de flexión  $\sigma_b$  y de deformación de flexión  $\varepsilon_b$ , siguiendo el procedimiento sugerido por la ISO 178.

Para hacerlo se utilizan las ecuaciones siguientes:

$$\sigma_b = \frac{3FL}{2bh^2}$$

Ec. 3 Ecuación del cálculo del esfuerzo de flexión para cada probeta según ISO 178.

Donde:

$\sigma_b$ : esfuerzo a flexión de la probeta (MPa)	L: longitud entre apoyos (mm)
$F$ : fuerza aplicada a la probeta (N)	b: anchura de la probeta (mm)
	h: espesor de la probeta (mm)

$$\varepsilon_b = \frac{s_i 6h}{L^2}$$

Ec. 4 Ecuación del cálculo de la deformación de cada probeta en el ensayo de flexión a tres puntos según la ISO 178.

Donde:

$\varepsilon_b$ : deformación unitaria de la probeta (-)	L: separación entre apoyos (mm)
$s_i$ : valor de la flecha de la probeta (mm)	
h: espesor de la probeta (mm)	

Una vez calculados los valores de  $\sigma_b$  y  $\varepsilon_b$  para cada probeta y todos los valores de  $s_i$  y  $F$  se obtienen las curvas tensión-deformación para cada ensayo, muy útiles para poder conocer el comportamiento de los materiales ensayados y obtener parámetros mecánicos característicos como el modulo de elástico E, la tensión máxima a flexión  $\sigma_{b\ max}$  y la deformación a la tensión máxima  $\varepsilon_{b\ max}$ .

Las figuras Fig. 60, Fig. 61, Fig. 62, Fig. 63, Fig. 64 muestran la curva obtenida para una probeta de cada formulación.

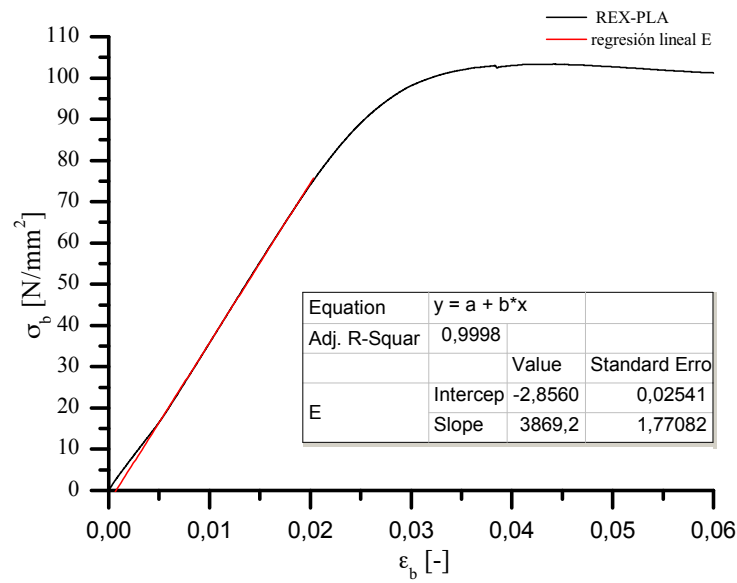


Fig. 60 Gráfico de la curva tensión-deformación obtenida mediante el ensayo a flexión de una probeta de REX-PLA.

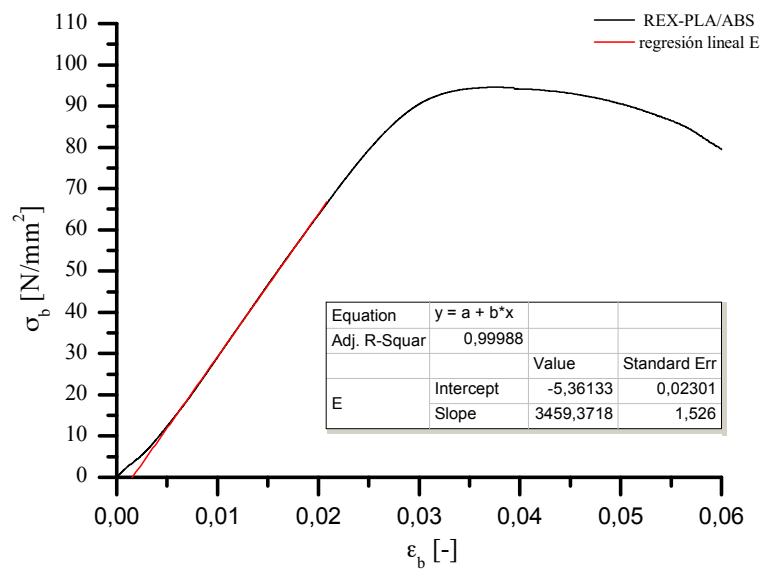


Fig. 61 Gráfico de la curva tensión-deformación obtenida mediante el ensayo a flexión de una probeta de REX-PLA/ABS.

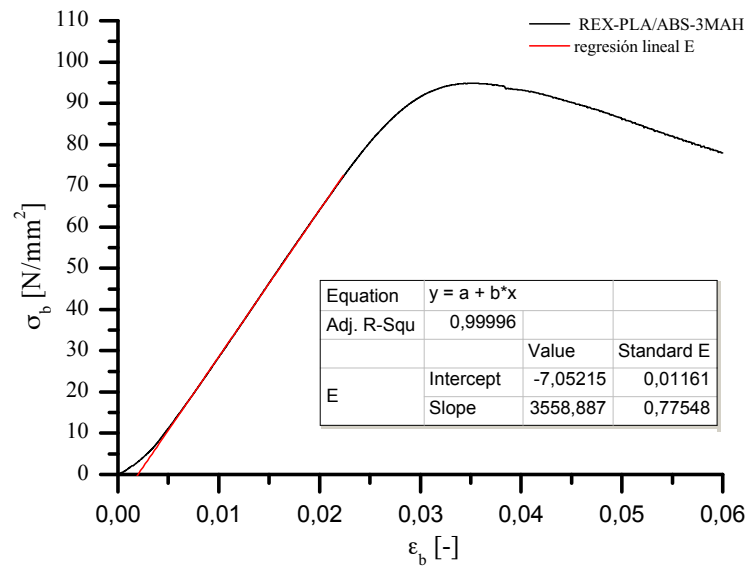


Fig. 62 Gráfico de la curva tensión-deformación obtenida mediante el ensayo a flexión de una probeta de REX-PLA/ABS-3MAH.

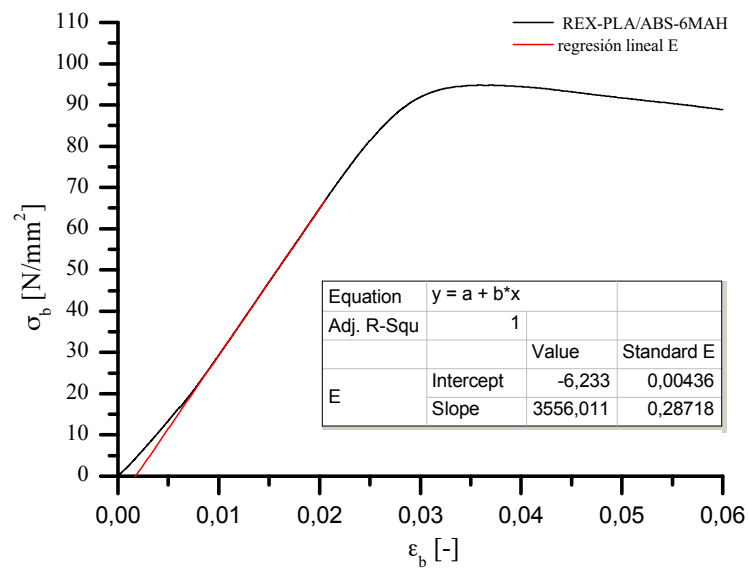


Fig. 63 Gráfico de la curva tensión-deformación obtenida mediante el ensayo a flexión de una probeta de REX-PLA/ABS-6MAH.

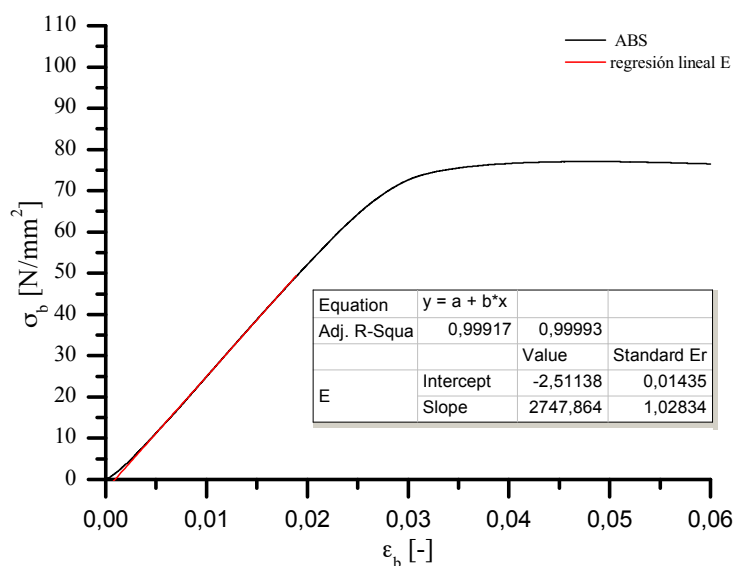


Fig. 64 Gráfico de la curva tensión-deformación obtenida mediante el ensayo a flexión de una probeta de ABS.

El valor de flecha convencional para los ensayos es 4,5 mm que equivale aproximadamente (tomando las medidas nominales de las probetas) a una deformación unitaria de 0,035. Como se observa en los gráficos anteriores en todos los casos las probetas se comportan como materiales tenaces y no rompen antes de este valor.

No obstante, se decide alargar los ensayos para obtener más información sobre el comportamiento de las probetas, aunque todos los cálculos y valores a determinar se restringirán al rango de ensayo de  $s_c$ .

Se puede observar en los gráficos como en ocasiones hay un cambio del pendiente de las curvas en la zona correspondiente al inicio del ensayo (deformaciones cercanas a cero). Este pendiente inicial se denomina talón y se debe al asentamiento de las probetas al iniciar el ensayo. Los valores del talón no son un resultado real del ensayo y por tanto hay que dejarlos fuera. Para hacerlo se interseca la recta resultado de la regresión lineal aplicada al rango elástico de la curva tensión-deformación (recta mostrada en rojo en los gráficos anteriores) con el eje de las abscisas. El valor de deformación obtenido  $\varepsilon_0$  pasa a ser el nuevo origen de las deformaciones y por tanto se trasladan los ejes restando a todos los valores de deformación de la curva  $\varepsilon_0$ .

El módulo elástico a flexión E no se calcula como propone la norma (restando los valores de tensión correspondientes al 2,5% y 5% de deformación), sino que se calcula como el pendiente de la recta obtenida mediante una regresión lineal aplicada en la zona de comportamiento elástico de la curva tensión-deformación. Este método es mejor ya que es



mucho más preciso y permite solucionar el problema de la aparición de talones en las curvas.

La tensión máxima a flexión  $\sigma_{b \max}$  y su deformación correspondiente  $\epsilon_{b \max}$  se determinan en consecuencia con lo expuesto anteriormente dentro del rango de ensayo entre  $\epsilon_0$  y el valor de deformación correspondiente a la flecha convencional  $\epsilon_c = 0,035$ .

La Tabla 25 muestra los resultados de la determinación de los parámetros característicos para cada formulación.

Las medias se calculan en cada caso con un mínimo de 5 muestras que presenten un error menor al 10% respecto a la media.

Para ver mejor el comportamiento de cada formulación respecto al resto se adjunta la Fig. 65.

Tabla 25 Tabla resumen con los resultados medios de los parámetros calculados a partir de los datos obtenidos de los ensayos a flexión a tres puntos de cada formulación.

	REX- PLA	ABS	REX- PLA/ABS	REX-PLA/ABS- 3MAH	REX-PLA/ABS- 6MAH
E (MPa)	3800 ± 300	2730 ± 30	3520 ± 50	3500 ± 300	3600 ± 100
$\sigma_{b \max}$ (MPa)	110 ± 4	75 ± 2	94 ± 4	95 ± 4	94 ± 3
$\epsilon_{b \max}$ (-)	0,035 ± 0,001	0,036 ± 0,001	0,035 ± 0,001	0,033 ± 0,001	0,033 ± 0,001

Como puede verse en la Tabla 25 y en la Fig. 65, el comportamiento mecánico de las formulaciones es el lógico. El REX-PLA es el que presenta propiedades de magnitud mayor, el ABS las menores y las mezclas se sitúan en un término medio. También se puede afirmar que no hay diferencias significativas entre las mezclas, todas tienen tanto una tensión máximo como un módulo elástico a flexión equivalente.

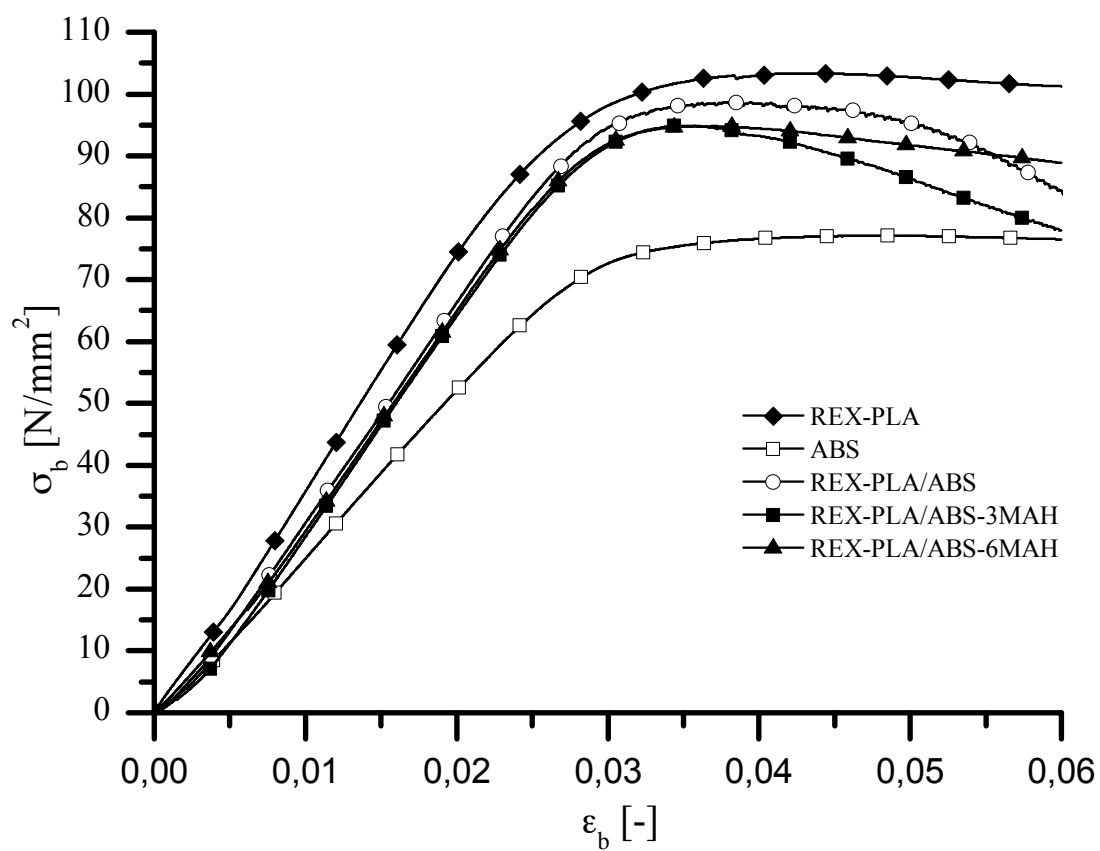


Fig. 65 Gráfico de las curvas tensión-deformación de cada formulación.

## 6 Estudio económico

El coste del proyecto se puede desglosar en costes por mano de obra, coste de adquisición de los materiales usados y coste de uso de equipos e instalaciones.

- Mano de obra

El coste de la mano de obra se establece en función de las horas dedicadas a la realización del proyecto y el sueldo de 8 €/h marcado por el convenio de prácticas de la UPC para los estudiantes de ingeniería. La Tabla 26 muestra el tiempo dedicado para la realización del proyecto y su coste asociado:

Tabla 26 Desglose temporal de las tareas llevadas a cabo en el proyecto con su coste asociado.

Ocupación	Tiempo (meses)	Horas	Coste (€)
Preparación y trabajo experimental	2	400	3200
Documentación y escritura	2,5	500	4000
<b>Total</b>	<b>4,5</b>	<b>900</b>	<b>7200</b>

- Materiales

Computan como costes de materiales la adquisición de las materias primas usadas en el proyecto. La Tabla 27 muestra los materiales adquiridos con su precio y su coste asociado.

Tabla 27 Costes de adquisición de las materias primas utilizadas en el proyecto.

Material	Cantidad (kg)	Precio(€/kg)	Coste (€)
PLA	75	8	600
ABS	10	1,5	15
ABS-g-MAH	0,5	-	-
Joncryl	0,75	-	-
<b>Total</b>			<b>615</b>

El ABS-g-MAH utilizado en el presente proyecto ha sido suministrado por Polyram de forma gratuita. Del mismo modo, el Joncryn ha sido proporcionado cortésmente por BASF sin coste.

- Equipos e instalaciones

Los costes relacionados con el uso de los equipos se estipulan de acuerdo con las tarifas vigentes del Centre Català del Plàstic, centro de realización de los trabajos. La Tabla 28 muestra el desglose de los costes en función del equipo y las horas de utilización:

Tabla 28 Costes de utilización de los equipos usados en la realización del proyecto.

Equipo	Horas de uso	Precio(€/h)	Coste (€)
Inyectora Engel Victory 110	60	150	9000
Sistema de secado PIOVAN DSN506HE	200	40	8000
Extrusora doble husillo KNETER 25x24D COLLIN	150	210	31500
Mezclador interno Brabender Plastic-Corder W50EHT	20	210	4200
<b>Total</b>			<b>52700</b>

- Ensayos

Del mismo modo que con el coste de los equipos, el de los ensayos realizados se calcula tomando las tarifas del CCP. La Tabla 29 recoge esos costes:

Tabla 29 Costes asociados a los ensayos realizados en el proyecto.

Equipo	Numero de muestras	Precio(€/unidad)	Coste (€)
HDT / VICAT	19 series de 5 probetas	90 €/ serie 5 probetas	1710
DMTA	10	150	1500
DSC	10	150	1500

Equipo	Numero de muestras	Precio(€/unidad)	Coste (€)
Flexión a tres puntos	5 materiales	120 €/ material ensayado	600-
SEM	4 horas	180 €/ 2 horas	360
<b>Total</b>			<b>5670</b>

- Otros conceptos

Acondicionamiento de probetas: 120 €

Fabricación de la pieza del dosificador: 350 €

El coste global del proyecto obtenido mediante la suma de los distintos conceptos desglosados anteriormente es de **66655 €**.

## 7 Buenas prácticas

El impacto ambiental ejercido durante la realización del proyecto se estima mediante las emisiones de CO<sub>2</sub> y el consumo de agua.

Las emisiones a la atmósfera de CO<sub>2</sub> derivadas del proyecto son función del consumo energético de los equipos y actividades realizadas. La determinación del impacto ambiental del proyecto toma el trabajo previo mostrado en [26] como base para los cálculos presentados a continuación.

- Consumo energético del proyecto

El consumo energético del proyecto tiene dos orígenes diferentes, el consumo eléctrico de los equipos e instalaciones utilizados y por otro lado el consumo derivado de los desplazamientos realizados durante el transcurso de su ejecución.

La Tabla 30 muestra el consumo eléctrico de los equipos usados:

Tabla 30 Desglose del consumo energético de los equipos usados en el proyecto.

Equipo	Horas	Potencia kW	Consumo kWh
Refrigeración circuito cerrado PIOVAN CH 180	50	9,0	450
Inyectora Engel Victory 110	60	45	2700
Extrusora de doble husillo COLLIN Kneuter 25X24D	150	15,0	2250
Deshumidificador PIOVAN DSN506HE	200	8,8	1760
Ordenadores	384	6,2	2380,8
Fluorescentes largos (195)	500	0,058	29
Lámparas de mercurio	200	0,04	8
Galdabini modelo SUN 2500	30	7	210
Mezclador interno Brabender Plastic-Corder W50EHT	20	12	240
Circuito de refrigeración NOVAIR MTA TAE 051	350	7,9	2765
<b>Total estimado</b>			<b>12782,8</b>

Debido a que los valores de potencia de los equipos reflejados en las fichas de los equipos son los máximos, es necesario corregir los consumos energéticos aplicando un coeficiente correctivo. En este caso se toma un coeficiente de 0,4 en concordancia con [26]. Tomando el consumo eléctrico teórico total y corrigiéndolo es posible calcular las emisiones equivalentes de CO<sub>2</sub> en toneladas usando la relación **1 kWh = 0,264 kg de CO<sub>2</sub>** extraída del mix energético de España. La Tabla 31 muestra las emisiones calculadas según el procedimiento anteriormente explicado:

Tabla 31 Cálculo de las emisiones equivalentes de CO<sub>2</sub> correspondientes al consumo eléctrico del proyecto.

Consumo eléctrico teórico (kWh)	Consumo eléctrico (kWh)	Emisiones CO <sub>2</sub> (kg)
12792,8	5117,12	1350,92

Las emisiones derivadas de la movilidad se calculan en función de la distancia recorrida con los distintos medios de transporte y sus consumos energéticos equivalentes extraídos de [26]. La Tabla 32 muestra el consumo derivado del transporte.

Tabla 32 Consumo energético derivado de los desplazamientos realizados durante la ejecución del proyecto.

Medio de transporte	Distancia recorrida (km)	Consumo energético equivalente (MJ/km)	Consumo energético (MJ)
bicicleta	120	0,06	7,2
coche	800	2,98	2384
tren	1000	0,35	350
autobús	700	0,39	273
<b>Total estimado</b>			<b>3014,2</b>

Una vez determinado el consumo energético total del transporte se calculan sus emisiones mediante la equivalencia energética de la gasolina: **40 MJ = 1 litro de gasolina** y **1 litro de gasolina = 0,88 kg de CO<sub>2</sub>**. En la Tabla 33 se muestra el consumo y las emisiones estimadas para el transporte

Tabla 33 Consumo y emisiones estimadas derivadas de las actividades relacionadas con la movilidad.

Consumo energético (MJ)	Emisiones CO <sub>2</sub> (kg)
3014,2	66,31

El total de emisiones de CO<sub>2</sub> derivadas del consumo energético realizado durante el transcurso del proyecto es de **1417,23** kg de CO<sub>2</sub>.

- Consumo de agua

Ciertos equipos utilizados necesitan de circuitos de refrigeración que utilizan el agua como fluido. Por este motivo es necesario cuantificar el gasto de agua hecho en el proyecto. La Tabla 34 muestra los consumos de agua principales:

Tabla 34 Consumo de agua de los equipos utilizados en el proyecto.

Equipo	Horas	Caudal m <sup>3</sup> /h	Consumo m <sup>3</sup>
Circuito inyección	20	0,4	8
VICAT/ HDT	20	0,3	6
bañera extrusión	100	0,3	30
<b>Total</b>			<b>44</b>

- Residuos generados

Durante la ejecución del proyecto se estima una producción de residuos de unos 15 kg correspondientes a polímero utilizado en purgas y estabilizaciones de línea en los equipos de inyección y extrusión y a los materiales ensayados y probetas. Todos los residuos generados han sido correctamente dispuestos para su reciclaje.



## 8 Impacto ambiental

Respecto al impacto ambiental del producto, al tratarse de un material aún en proceso de investigación y que no se encuentra en fase de desarrollo e implementación, es difícil evaluar su impacto ambiental. En caso que la composición estudiada en este PFC (70% en peso de PLA + 30% en peso de ABS) resultase adecuada para sustituir como material el ABS, supondría que para cada kg de ABS sustituido se reducirían las emisiones de  $\text{CO}_2$  asociadas en 2,2 kg. En las Fig. 66, Fig. 67 se justifica la reducción de  $\text{CO}_2$  explicitada.

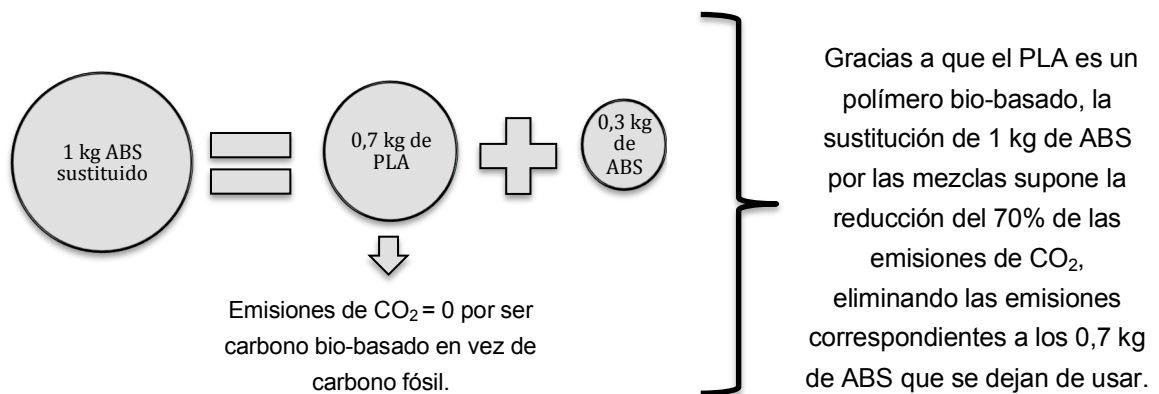


Fig. 66 Esquema del ahorro en las emisiones de  $\text{CO}_2$  asociadas al producto del proyecto.

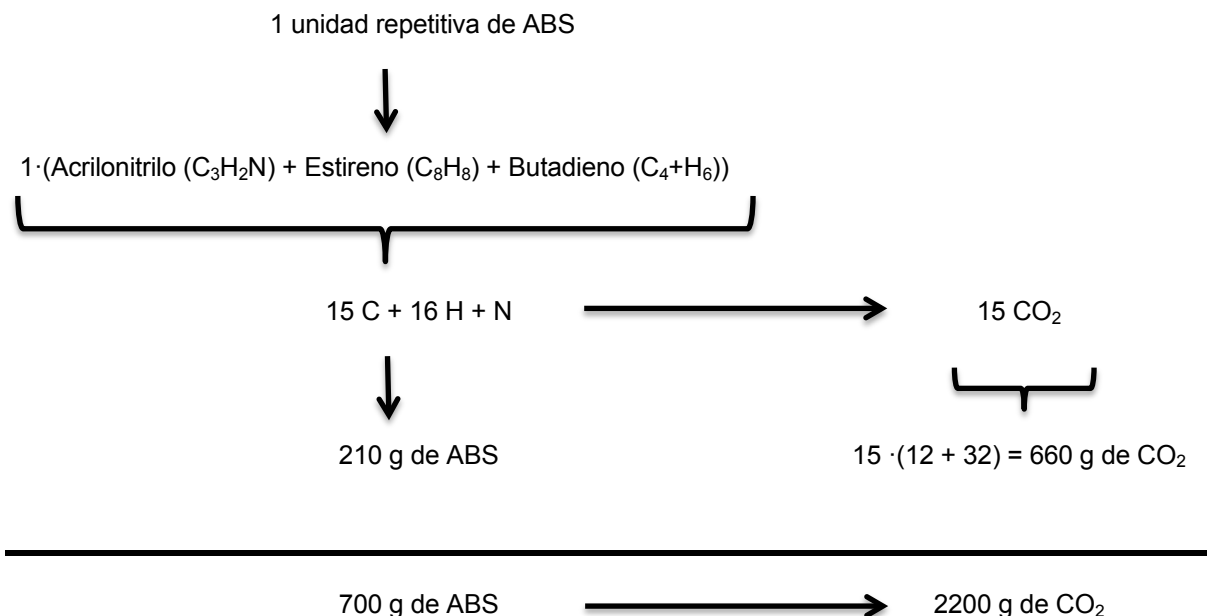


Fig. 67 Esquema de las emisiones de  $\text{CO}_2$  correspondientes al ABS.

## Conclusiones

El proyecto cumple el objetivo general marcado. Se obtienen las mezclas REX-PLA/ABS consiguiendo establecer un método de producción viable y replicable. Además se realiza con éxito la caracterización inicial de los materiales obtenidos.

A continuación se explicitan las conclusiones específicas a extraer del proyecto según el orden de presentación de los resultados:

### Dosificador

El diseño y fabricación del nuevo componente para la adición del agente extensor de cadena en la extrusión reactiva se considera un éxito. Durante el uso del sistema de dosificación con la nueva pieza acoplada, se observa como los problemas presentados en el sistema anterior desaparecen, dejando de haber pérdidas del polvo dosificado y permitiendo obtener la dosificación deseada.

### Materiales Obtenidos

Se consigue una producción de 38,2 kilos de granza de REX-PLA mediante un proceso de extrusión reactiva estable, controlado y replicable. El método de producción establecido para las distintas mezclas de REX-PLA con ABS cumple los objetivos marcados permitiendo obtener 5 kg de granza de cada formulación.

El proceso de inyección de las probetas a partir de la granza es satisfactorio en el caso del ABS y las mezclas, posibilitando la obtención de más de 50 placas de cada formulación sin sufrir pérdidas excesivas de material o someter a temperaturas excesivas los materiales inyectados. Por lo contrario, aparecen dificultades en la inyección de la formulación REX-PLA que obliga a subir el perfil de temperaturas aplicado para conseguir las probetas a riesgo de aumentar la degradación del polímero.

### Ensayos y caracterización

*Estudio de la estabilidad térmica y a la cizalla del REX-PLA y de las mezclas REX-PLA/ABS usando un mezclador interno Brabender.*

Los ensayos muestran que las formulaciones con agente compatibilizador inicialmente planteadas (1,5 %, 3% en peso de ABS-g-MAH) presentan un comportamiento idéntico frente a la estabilidad térmica y a la cizalla, por lo tanto, es necesario aumentar el porcentaje

de ABS-g-MAH en su composición. Se observa una clara mejora del desempeño en los ensayos de las mezclas con agente compatibilizante al doblar su porcentaje en ABS-g-MAH por lo que se sustituye las formulaciones iniciales por las nuevas (3%, 6% en peso de ABS-g-MAH).

#### *Caracterización morfológica mediante SEM.*

La adición del agente compatibilizante en las mezclas muestra tener efecto en la morfología observada por SEM. El ABS-g-MAH actúa ejerciendo un efecto emulsionante dando lugar a un menor tamaño las microestructuras observadas.

La morfología de todas las muestras es claramente laminar estando orientada transversalmente a la dirección de flujo, el grosor de los estratos observados disminuye gradualmente entre la zona central y las paredes. Por lo contrario, no aparecen diferencias reseñables entre morfologías de la zona más cercana al punto de inyección y la más lejana en ninguna de las formulaciones.

Las imágenes obtenidas permiten la identificación de las fases presentes en las muestras. A pesar de la complejidad del caso es posible identificar una fase continua o matriz correspondiente al REX-PLA y el ABS-SAN-Butadieno y las partículas de Butadieno libre fruto de la vulcanización parcial Butadieno del ABS dispersados.

A excepción del efecto emulsionante del ABS-g-MAH no es posible observar ninguna otra diferencia significativa entre las formulaciones estudiadas. Debido a la complejidad del sistema estudiado la caracterización morfológica de carácter exploratorio no es suficiente, por lo que se requiere de posteriores estudios de mayor nivel y agudeza.

#### *Caracterización térmica*

El grado de cristalinidad generado en la inyección de las probetas sólo es relevante en el REX-PLA, pudiéndose considerar nulo en las mezclas.

Los ensayos por DSC permiten la determinación de las temperaturas características de los materiales y estudiar sus transiciones termodinámicas. Aún así, en las mezclas el análisis es complicado debido al solapamiento de la cristalización en frío del PLA con la transición vítrea del ABS, que enmascara los resultados. Para dilucidar la situación se sugiere realizar un estudio futuro mediante ensayo de barrido de calentamiento modulado.

El estudio térmico de las mezclas no muestra ningún efecto relevante del agente compatibilizante. En cambio, sí que se observan signos de la interacción entre la fase ABS y REX-PLA.

En la formulación REX-PLA/ABS y REX-PLA/ABS-6MAH se observa como la fase ABS interacciona en el proceso de cristalización, provocando que se de una cristalización impedida o confinada y como resultado la generación de estructuras cristalinas de menor perfección que las obtenidas en el REX-PLA. Este fenómeno explica la aparición de poblaciones cristalinas heterogéneas.

#### *Caracterización termo-mecánica.*

Los ensayos DMTA y HDT muestran un desempeño de las mezclas decepcionante. El comportamiento del módulo de almacenamiento de las mezclas con la temperatura es prácticamente igual a la del REX-PLA puro y por tanto, no se consigue un nivel de temperatura de deflexión bajo carga equiparable al del ABS. Una mala adhesión entre las fases ABS y REX-PLA podría ser la causa del bajo nivel de prestaciones en este sentido.

La determinación mediante DMTA de las  $T_g$  de las formulaciones no muestra un efecto compatibilizante relevante del agente ABS-g-MAH, hecho que se confirma al no existir diferencias importantes entre las  $T_g$  de la mezcla REX-PLA/ABS y la de REX-PLA/ABS-6MAH.

La interpretación de los resultados VICAT obtenidos es compleja. En todas las mezclas los valores de VICAT suben hasta los 120 °C cuando según el resto de ensayos termo-mecánicos cabría esperar que se situaran por debajo del ABS. Una posible explicación sería que la cristalización en frío de la fase PLA permitiera la generación de una fase cristalina en el PLA que contrarrestase la caída del módulo del ABS en las temperaturas cercanas a la  $T_g$  del ABS.

#### *Caracterización mecánica.*

El comportamiento mecánico de las formulaciones estudiadas es el lógico. El REX-PLA es el que presenta propiedades de magnitud mayor, el ABS las menores y las mezclas se sitúan en un término medio. No hay diferencias significativas entre las mezclas, todas tienen tanto una tensión máximo como un módulo elástico a flexión equivalente.

## Agradecimientos

M'agradaria expressar el meu agraïment a la Dr. M<sup>a</sup> Lluïsa MasPOCH per tutoritzar-me el projecte, guiar-me en tot el seu procés de realització y oferir-me la possibilitat de realitzar-lo a les instal·lacions del Centre Català del Plàstic. Valoro moltíssim els coneixements sobre el camp de la ciència de polímers que m'ha transferit durant el transcurs de la realització del PFC i l'experiència que m'ha ofert de treballar en un centre d'investigació.

També vull mencionar al Dr. Orlando Santana, agraïnt la seva implicació en els estudis i treballs realitzats així com la supervisió i ajut sense els quals no hagués estat possible aquest projecte.

Gràcies a tot l'equip de persones del CCP. Gràcies per compartir les llargues hores de treball, ajudar en mil i una coses i permetre que avui sàpiga moltíssimes més coses com a enginyer que abans d'arribar al centre.

Gràcies a la meva mare i el meu germà pel suport que sempre rebo i que ha permès que sigui on sóc ara. També vull agrair a la Mercè la seva ajuda desinteressada que m'ha permès complir l'objectiu de fer el projecte a Terrassa. Per últim agrair a l'Àngels tant el suport com també la paciència, la veu crítica i l'esforç fet per aconseguir la presentació de la present memòria.

## Bibliografía

### Referencias bibliográficas

- [1] M. Vert, Y. Doi, K.-H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, y F. Schué, «Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 84, n.º 2, p. 1, 2012.
- [2] L. Avérous y E. Pollet, «Environmental Silicate Nano-Biocomposites», 2012.
- [3] S. S. R. Auras, B. Harte, *Macromol. Biosci.*, vol. 4(9), pp. 835-864., 2004.
- [4] D. Briassoulis, *J. Polym. Environment*, vol. 12(2), pp. 65-81, 2004.
- [5] T. O. N. Ogata, G. Jiménez, H. Kawai, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 35(2), pp. 389-396., 1997.
- [6] B. P. B. Imre, «Recent advances in bio-based polymers and composites», *Eur. Polym. J.*, vol. 49, pp. 1215-1233, 2013.
- [7] A. K. M. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bhatia, «Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, pp. 1653- 1689, 2014.
- [8] R. Mani, M. Bhattacharya, y J. Tang, «Functionalization of polyesters with maleic anhydride by reactive extrusion», *Polym. Chem.*, 1999.

- [9] W. F. W. Michaeli, H. Höcker, U. Berghaus, «Macromol. Mater. Eng. 2008», *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993.
- [10] J.-M. Raquez, R. Narayan, y P. Dubois, «Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions», *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 293, n.º 6, pp. 447-470, 2008.
- [11] H. Azizi y I. Ghasemi, «Reactive extrusion of polypropylene :production of controlled rheology by peroxide promoted degradation», *Polym. Testing.*, 2004.
- [12] W. R. Jiang, R. Y. Bao, W. Yang, Z. Y. Liu, B. H. Xie, y M. B. Yang, «Morphology, interfacial and mechanical properties of polylactide/poly(ethylene terephthalate glycol) blends compatibilized by polylactide-g-maleic anhydride», *Mater. Des.*, vol. 59, pp. 524-531, 2014.
- [13] Y. Li y H. Shimizu, «Improvement in toughness of poly(L-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS): Morphology and properties», *Eur. Polym. J.*, vol. 45, n.º 3, pp. 738-746, 2009.
- [14] D. Garlotta, «A Literature Review of Poly(Lactic Acid)», *J. Polym. Environ.*, vol. 9, n.º 2, pp. 63-84, 2001.
- [15] R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, y H. Tsuji, *Poly(Lactic acid) - Synthesis, structures, properties, processing and application*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, INC., 2010.
- [16] A. K. Mohanty, M. Misra, y L. T. Drzal, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. 2005.
- [17] F. Carrasco, J. Cailloux, P. E. Sánchez-Jiménez, y M. L. MasPOCH, «Improvement of the thermal stability of branched poly(lactic acid) obtained by reactive extrusion», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 104, n.º 1, pp. 40-49, 2014.

- [18] J. Cailloux, O. O. Santana, E. Franco-Urquiza, J. J. Bou, F. Carrasco, J. Gámez-Pérez, y M. L. MasPOCH, «Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one step reactive extrusion calendering process: Melt rheology analysis», *Express Polym. Lett.*, vol. 7, n.º 3, pp. 304-318, 2013.
- [19] a. Chrisochou y D. Dufour, «Styrenic Copolymers», *Rapra Rev. Reports*, vol. 13, n.º 11, 2002.
- [20] T. Boronat, V. J. Seguí, M. a. Peydro, y M. J. Reig, «Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process», *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, n.º 5, pp. 2735-2745, 2009.
- [21] J. Cailloux, O. O. Santana, E. Franco-Urquiza, J. J. Bou, F. Carrasco, y M. L. MasPOCH, «Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one-step reactive extrusion–calendering process: physical aging and fracture behavior», *J. Mater. Sci.*, vol. 49, n.º 11, pp. 4093-4107, 2014.
- [22] «<http://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-16-applications-dynamic-mechanical-analysis-dma>. 22 sept 2015, 17:09 h.» .
- [23] Aenor, «Norma española UNE-EN ISO 306:1994. Determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST).» 1997.
- [24] Aenor, «Norma española UNE-EN ISO 178:1993. Determinación de las propiedades de flexión.» 1997.
- [25] F. D. E. Mezclas y D. E. P. Con, «Fractura de mezclas de policarbonato con acrilonitrilo-butadieno-estireno», 1997.
- [26] «PFC-2003-114 bis Estudi de la viabilitat d'utilització de materials reciclats en els edificis i en el Campus de Castelldefels de la Universitat Politècnica de Catalunya (MATREC).»



### Bibliografía complementaria

- Relacionada con el PLA, REX-PLA y/o extrusión reactiva:
  - [26] R. Al-Itry, K. Lamnawar, y A. Maazouz, «Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, n.º 10, pp. 1898-1914, 2012.
  - [25] R. Al-Itry, K. Lamnawar, y A. Maazouz, «Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties», *Eur. Polym. J.*, vol. 58, pp. 90-102, 2014.
  - [26] R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, y H. Tsuji, *Poly(Lactic acid) - Synthesis, structures, properties, processing and application*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, INC., 2010.
  - [27] J. Cailloux, «Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one step reactive extrusion calendering process: Melt rheology analysis», *Express Polym. Lett.*, vol. 7, n.º 3, pp. 304-318, 2013.
  - [28] J. Cailloux, O. O. Santana, E. Franco-Urquiza, J. J. Bou, F. Carrasco, y M. L. MasPOCH, «Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one-step reactive extrusion-calendering process: physical aging and fracture behavior», *J. Mater. Sci.*, vol. 49, n.º 11, pp. 4093-4107, 2014.
  - [29] F. Carrasco, J. Cailloux, P. E. Sánchez-Jiménez, y M. L. MasPOCH, «Improvement of the thermal stability of branched poly(lactic acid) obtained by reactive extrusion», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 104, n.º 1, pp. 40-49, 2014.
  - [30] D. Garlotta, «A Literature Review of Poly(Lactic Acid)», *J. Polym. Environ.*, vol. 9, n.º 2, pp. 63-84, 2001.
  - [31] Imre, K. Renner, y B. Pukánszky, «Interactions, structure and properties in poly (lactic acid)/thermoplastic polymer blends», *Express Polym. Lett.*, vol. 8, n.º 1, pp. 2-14, 2014.
  - [32] Imre, K. Renner, y B. Pukánszky, «Interactions, structure and properties in poly (lactic acid)/thermoplastic polymer blends», *Express Polym. Lett.*, vol. 8, n.º 1, pp. 2-14, 2014.
  - [33] X. Li, H. Kang, J. Shen, L. Zhang, T. Nishi, K. Ito, C. Zhao, y P. Coates, «Highly toughened polylactide with novel sliding graft copolymer by in situ reactive compatibilization, crosslinking and chain extension», *Polymer (Guildf)*, vol. 55, n.º 16, pp. 4313-4323, 2014.
  - [34] Y. Li y H. Shimizu, «Improvement in toughness of poly(l-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS): Morphology and properties», *Eur. Polym. J.*, vol. 45, n.º 3, pp. 738-746, 2009.
  - [35] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, y D. E. Hirt, «Poly(lactic acid) modifications», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, n.º 3, pp. 338-356, 2010.
  - [36] T. Root, «Recycling PLA Through Reactive Extrusion», n.º February, 2014
- Relacionada con ABS, ABS-g-MAH, mezclas de polímeros:

- [37] Z. Aimin y L. Chao, «Chemical initiation mechanism of maleic anhydride grafted onto styrene-butadiene-styrene block copolymer», *Eur. Polym. J.*, vol. 39, n.º 6, pp. 1291-1295, 2003.
- [38] Arsad, a. R. Rahmat, a. Hassan, y S. N. Iskandar, «Mechanical and Rheological Properties of PA6/ABS Blends - With and Without Short Glass Fiber», *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 29, n.º 18, pp. 2808-2820, 2010.
- [39] T. Boronat, V. J. Seguí, M. a. Peydro, y M. J. Reig, «Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process», *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, n.º 5, pp. 2735-2745, 2009.
- [40] I.-J. Choe, J. H. Lee, J. H. Yu, y J.-S. Yoon, «Mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer/poly(  $\alpha$ -lactic acid) blends and their composites», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, n.º 11, p. n/a-n/a, 2014.
- [41] Chrisochou y D. Dufour, «Styrenic Copolymers», *Rapra Rev. Reports*, vol. 13, n.º 11, 2002.
- [42] W. R. Jiang, R. Y. Bao, W. Yang, Z. Y. Liu, B. H. Xie, y M. B. Yang, «Morphology, interfacial and mechanical properties of polylactide/poly(ethylene terephthalate glycol) blends compatibilized by polylactide-g-maleic anhydride», *Mater. Des.*, vol. 59, pp. 524-531, 2014.
- [43] M. M. K. Khan, R. F. Liang, R. K. Gupta, y S. Agarwal, «Rheological and mechanical properties of ABS / PC blends», *Korea-Australia Rheol. J.*, vol. 17, n.º 1, pp. 1-7, 2005.
- [44] S. Leads, P. Form, A. Us, M. Contacts, I. G. Lns, y A. B. S. O. Package, «ELIX 128 IG LNS020 ABS Original Package Materials introduction ELIX 128 IG LNS020 ABS Original Package», 2015.
- [45] Ma, L. Tong, Z. Xu, y Z. Fang, «Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, n.º 8, pp. 1439-1445, 2007.
- [46] S. R. Owen y J. F. Harper, «Mechanical, microscopical and fire retardant studies of ABS polymers», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 64, n.º 3, pp. 449-455, 1999.
- [47] Scheirs y D. Priddy, *Modern Styrenic Polymers.pdf*.
- [48] N. Vilá Ramirez, «Effects of melt blended Poss Nanofillers on POM and ABS», Universitat Politècnica de Catalunya, 2013.
- [49] L. C. Arruda, M. Magaton, R. E. Suman Bretas, y M. M. Ueki, «Influence Of Chain Extender On Mechanical, Thermal And Morphological Properties Of Blown Films Of Pla/Pbat Blends», *Polym. Test.*, vol. 43, pp. 27-37, 2015.
- Relacionada con el tratamiento de errores experimentales y cifras significativas:
- [50] J. Román Zúñiga, «Propagación de Errores», *Dep. Física Atómica, Mol. y Nucl.*, pp. 1-14, 2003.

- Relacionada con los biopolímeros:

[51] R. P. Babu, K. O'Connor, y R. Seeram, «Current progress on bio-based polymers and their future trends», *Prog. Biomater.*, vol. 2, n.º 1, p. 8, 2013.

[52] X. S. Sun, *1 Overview of Plant Polymers : Resources , Demands , and Sustainability*, n.º 2005. 2013.

[53] K. Mohanty, M. Misra, y L. T. Drzal, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. 2005.

- Relacionada con la reología:

[54] A. Franck, «Understanding Rheology of Thermoplastic Polymers», *TA Instruments*, vol. 118, pp. 1-8, 2004.

[55] L. Ruifeng y G. Rakesh K, «Rheological Properties of recycled Polycarbonate and ABS melts», *Congr. Rheol.*, vol. 1, pp. 216-218, 2000.



## **Anexo A. Fichas técnicas de materiales**

## A.1 NatureWorks LLC Ingeo™ Biopolymer 4032D



### Ingeo™ Biopolymer 4032D Technical Data Sheet

#### Biaxially Oriented Films – High Heat

##### Film Characteristics

Ingeo 4032D can be converted into a biaxially oriented film with use temperatures up to 300°F (150°C). This film has excellent optics, good machinability and excellent twist and deadfold. These properties make 4032D film an ideal product for laminations and other packaging applications. Additional properties include barrier to flavor and grease and oil resistance.

##### Polymer Characteristics

4032D is available in pellet form. Drying prior to processing is essential. The polymer is stable in the molten state, provided that the extrusion and drying procedures are followed.

##### Machine Configuration

Ingeo biopolymer will process on conventional extruders. Configure general purpose screws with L/D ratios from 24:1 to 30:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Ingeo resins will process on conventional cast tenter equipment designed for OPS or OPET with minimal modifications. Process optimization to your specific equipment may require technical support from NatureWorks LLC.

##### Process Details

##### Startup and Shutdown

4032D is not compatible with a wide variety of polyolefin resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or high MFR polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.

##### Typical Material & Application Properties <sup>(1), (4), (5)</sup>

Film Properties		Ingeo 4032D	ASTM Method
Density		1.24 g/cc	D1505
Tensile Strength	MD	15 kpsi	D882
	TD	21 kpsi	D882
Tensile Modulus	MD	500 kpsi	D882
	TD	550 kpsi	D882
Elongation at Break	MD	180%	D882
	TD	100%	D882
Elmendorf Tear	MD	17 g/mil	D1922
	TD	14 g/mil	D1922
Spencer Impact		2.5 joules	
Transmission Rates	Oxygen	675 cc-mil/m <sup>2</sup> -24hr-atm	D1434
	Carbon Dioxide	2,850 cc-mil/m <sup>2</sup> -24hr-atm	Internal
	Water Vapor	375 g-mil/m <sup>2</sup> -24hr-atm	F1249
Optical Characteristics	Haze	2.1%	D1003
	Gloss, 20°	90	D1003
Thermal Characteristics	Melting Point	155-170°C	D3418

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) All properties measured on 1.0 mil film.

(3) Typical values for a film oriented 3.5x in MD and 5x in TD.

4. Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

##### Drying

In-line drying is required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions are 4 hours at 175°F (80°C) or to a dew point of -30°F (-35°C), with an airflow rate greater than 0.5 cfm/lb of resin throughout.

The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material.

##### Processing Temperature Profile <sup>(1)</sup>

Melt Temperature	410 ± 15°F	210 ± 8°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temp.	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Nozzle	390°F	200°C
Mold	390°F	200°C
Screw Speed	20-100 rpm	
Back Pressure	140-160°F	60-70°C
Mold Shrinkage	160-175°F	

## A.2 Styrolution Terluran GP-22

### Terluran GP-22

Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)



### Technical Datasheet

#### DESCRIPTION

Terluran GP-22 is an easy-flow, general purpose injection molding grade with high resistance to impact and heat distortion; intended for a wide range of applications, particularly in the housings sector.

#### FEATURES

- Excellent colorability
- Medium flow
- Good impact resistance
- Good heat distortion resistance
- High quality surface finish and gloss

#### APPLICATIONS

- Injection molding
- Appliance housings
- Household and sanitary appliances
- Toys
- Automotive components

Property, Test Condition	Standard	Unit	Values
<b>Rheological Properties</b>			
Melt Volume Rate 220 °C/10 kg	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10 min	19
<b>Mechanical Properties</b>			
Izod Notched Impact Strength, 23 °C	ISO 180/A	kJ/m <sup>2</sup>	26
Izod Notched Impact Strength, -30 °C	ISO 180/A	kJ/m <sup>2</sup>	8
Charpy Notched Impact Strength, 23° C	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	22
Charpy Notched Impact Strength, -30° C	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	8
Charpy Unnotched, 23° C	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	180
Charpy Unnotched, -30° C	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	100
Tensile Stress at Yield, 23° C	ISO 527	MPa	45
Tensile Strain at Yield, 23° C	ISO 527	%	2.6
Tensile Modulus	ISO 527	MPa	2300
Nominal Strain at Break, 23 °C	ISO 527	%	10
Flexural Strength	ISO 178	MPa	65
Hardness, Ball Indentation	ISO 2039-1	MPa	97
<b>Thermal Properties</b>			
Vicat Softening Temperature VST/B/50 (50°C/h, 50N)	ISO 306	°C	96
Vicat Softening Temperature, VST/A/50 (50°C/h, 10N)	ISO 306	°C	105

# Terluran GP-22

Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)



## Technical Datasheet

### DESCRIPTION

Terluran GP-22 is an easy-flow, general purpose injection molding grade with high resistance to impact and heat distortion; intended for a wide range of applications, particularly in the housings sector.

### FEATURES

- Excellent colorability
- Medium flow
- Good impact resistance
- Good heat distortion resistance
- High quality surface finish and gloss

### APPLICATIONS

- Injection molding
- Appliance housings
- Household and sanitary appliances
- Toys
- Automotive components

Property, Test Condition	Standard	Unit	Values
<b>Rheological Properties</b>			
Melt Volume Rate 220 °C/10 kg	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10 min	19
<b>Mechanical Properties</b>			
Izod Notched Impact Strength, 23 °C	ISO 180/A	kJ/m <sup>2</sup>	26
Izod Notched Impact Strength, -30 °C	ISO 180/A	kJ/m <sup>2</sup>	8
Charpy Notched Impact Strength, 23° C	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	22
Charpy Notched Impact Strength, -30° C	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	8
Charpy Unnotched, 23° C	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	180
Charpy Unnotched, -30° C	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	100
Tensile Stress at Yield, 23° C	ISO 527	MPa	45
Tensile Strain at Yield, 23° C	ISO 527	%	2.6
Tensile Modulus	ISO 527	MPa	2300
Nominal Strain at Break, 23 °C	ISO 527	%	10
Flexural Strength	ISO 178	MPa	65
Hardness, Ball Indentation	ISO 2039-1	MPa	97
<b>Thermal Properties</b>			
Vicat Softening Temperature VST/B/50 (50°C/h, 50N)	ISO 306	°C	96
Vicat Softening Temperature, VST/A/50 (50°C/h, 10N)	ISO 306	°C	105



### A.3 Polyram Bondyram® 6000



## Bondyram® 6000

### Maleic Anhydride-Modified ABS

#### Product Description:

Bondyram® 6000 is a Maleic Anhydride grafted Acrylonitrile-Butadiene-Styrene recommended as coupling agent in Styrene composites with glass or other Minerals.

Typical Property Data

Property	ASTM Test Method	Unit	Bondyram® 6000
MFI	D-1238, 220° C/2.16 kg	g/10min	8
Density	D-792	g/cm <sup>3</sup>	1.05
MA content	FTIR	%	Medium

#### Packaging

Supply in pellet form, 20 kg in PE bags, 600 kg in pallet, also available in 600 kg carton boxes.

The technical data contained herein are guides to use Polyram resins. Information contained herein is to the best knowledge, true and Assure. The customer is nevertheless obliged to run an incoming material control.




**Polyram, Ram-On Industries LP.** Ram-On 19205 Israel. Tel: 972-4-6599900  
Fax: 972-4-6499763    www.polyram.co.il    E-Mail: mail@polyram.co.il



## A.4 BASF JONCRYL® ADR-4300 F

Helping Make  
Products Better™

 **BASF**  
The Chemical Company

# JONCRYL® ADR-4300

### Key Features & Benefits

- Increased IV and Mw of polyesters
- Upgrades recycled PET and PA
- Upgrades quality of PET and polyesters
- Enhanced hydrolytic stability of PET, PC

### POLYMERIC CHAIN EXTENDER FOR CONDENSATION THERMOPLASTICS

#### General Information

#### Typical Physical Characteristics

Appearance	Clear Flake
Specific gravity, 25° C	1.08
Color (APHA)	<60
Mw	5500
T <sub>g</sub> (°C)	56
Non-volatile by GC (%)	>99
Epoxy equivalent weight (g/mol)	445

These typical values should not be interpreted as specifications

## **Anexo B. Planos**





## Anexo C. Parámetros de inyección

### C.1 Inyección de probetas de ABS

#### Secado

Temperatura	80 C°
Tiempo	4 horas

#### Dosificación

zona	5	4	3	2	1
T°	220	210	200	190	180

Carga: 50 m<sup>3</sup>

Retardo de dosificación: 6 s

Velocidad ( m/s):

0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
-----	-----	-----	-----	-----	-----

Contrapresión

90	90	90	90	90	90
----	----	----	----	----	----

Succión: Antes de carga 0 / Después de carga 1

#### Inyección

Velocidad de inyección

10	15	30	25	10
----	----	----	----	----

Presión de inyección (bar): 787 (real)    Tiempo de inyección (s): 2,26

Valor cambio 2ª presión: posición 17 cm<sup>3</sup>

Presión mantenimiento (bar):

700	700	700	700	700
-----	-----	-----	-----	-----

Tiempo 2ª presión: 10 s

## Molde

Fuerza de cierre (KN): 1000

Carrera de apertura 200 mm

Apertura V(mm/s): 300 todas las zonas

Cierre V(mm/s): 100 todas las zonas

F (KN): 26 todas las zonas

Inicio vigilancia protección de molde (mm): 15	Tiempo de vigilancia de protección de molde (s): 2	
Tiempo de molde cerrado: 2,42 s	Tiempo de ciclo: 47,87 s	
Tiempo de enfriamiento: 30		
Temp molde: 50 nominal/ 45 real	Lado fijo	Lado móvil

## Expulsores

Avance	V (mm/s)	200	200	200	200	200
	F (KN)	30	30	30	30	30
Retroceso	V(mm/s)	50	50	50	50	50
	F(KN)	10	10	10	10	10
Posición carrera expulsor	Detrás 3,2		Delante 15			

## C.2 Inyección de probetas de las mezclas REX-PLA/ABS

### Secado

Temperatura	80 C°
Tiempo	4 horas

### Dosificación

zona	5	4	3	2	1
T°	205	205	195	190	165

Carga: 37,5 m<sup>3</sup>

Retardo de dosificación: 6 s

Velocidad ( m/s):

0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
-----	-----	-----	-----	-----	-----

Contrapresión

60	60	60	60	60	60
----	----	----	----	----	----

Succión: Antes de carga 0 / Después de carga 1

### Inyección

Velocidad de inyección

30	30	35	35	30
----	----	----	----	----

Presión de inyección (bar): 955 (real)    Tiempo de inyección (s): 1,68

Valor cambio 2ª presión: posición 5 cm<sup>3</sup>

Presión mantenimiento (bar):

500	500	500	300	200
-----	-----	-----	-----	-----

Tiempo 2ª presión: 8 s



## Molde

Fuerza de cierre (KN): 1000

Carrera de apertura 200 mm

Apertura V(mm/s): 300

Cierre V(mm/s): 150

F (KN): 26

## Expulsores

Inicio vigilancia protección de molde (mm): 15	Tiempo de vigilancia de protección de molde (s): 1	
Tiempo de molde cerrado: 2,42 s	Tiempo de ciclo: 31,20 s	
Tiempo de enfriamiento: 15		
Temp molde: $\approx 18\text{ C}^{\circ}$		
	Lado fijo	Lado móvil
	Frío	Frío

Avance	V (mm/s)	200	200	200	200	200
	F (KN)	30	30	30	30	30
Retroceso	V(mm/s)	50	50	50	50	50
	F(KN)	10	10	10	10	10
Posición carrera expulsor	Detrás 3,2	Delante 16				

### C.3 Inyección de probetas de REX-PLA

#### Secado

Temperatura	80 Cº
Tiempo	4 horas

#### Dosificación

zona	5	4	3	2	1
Tº	250	250	250	250	150

Carga: 48 m<sup>3</sup>

Velocidad ( m/s):

0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
-----	-----	-----	-----	-----	-----

Contrapresión

60	60	60	60	60	60
----	----	----	----	----	----

Succión: Antes de carga 0 / Después de carga 1

#### Inyección

Velocidad de inyección

100	100	100	100	100
-----	-----	-----	-----	-----

Presión de inyección (bar): 617      Tiempo de inyección (s): 0,55

Valor cambio 2ª presión: posición 8 cm<sup>3</sup>

Presión mantenimiento: 600 bar

Tiempo 2ª presión: 12 s

## Molde

Carrera de apertura 200 mm

Apertura V(mm/s): 300

Cierre V(mm/s): 150

F (KN): 26

Inicio vigilancia protección de molde (mm): 15	Tiempo de vigilancia de protección de molde (s): 1	
Tiempo de molde cerrado: 2,42 s	Tiempo de ciclo: 31,20 s	
Tiempo de enfriamiento: 20		
Temp molde	Lado fijo	Lado móvil
	Frio	Frio

## Expulsores

Avance	V (mm/s)	10	10	10	10	10
	F (KN)	14	14	14	14	14
Retroceso	V(mm/s)	50	50	50	50	50
	F(KN)	10	10	10	10	10
Posición carrera expulsor	Detrás 3		Delante 15			